

# **Influência de diferentes agentes osmóticos na remoção de etanol de soluções aquosas por osmose direta**

*Autor: Guilherme Lopes Corrêa*

*Orientador: Isabel Cristina Tessaro*

*Co-orientador: Alan Ambrosi*

## Sumário

Sumário	ii
Agradecimentos	iv
Resumo	v
Abstract	v
Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	vii
Lista de Símbolos	viii
Lista de Abreviaturas e Siglas	x
1 Introdução	1
2 Fundamentos Teóricos e Revisão Bibliográfica	3
2.1 Osmose direta	3
2.1.1 Membranas de osmose direta	4
2.1.2 Agentes osmóticos utilizados em osmose direta	5
2.1.3 Polarização por concentração e fouling	7
2.1.4 Aplicações da osmose direta	9
2.2 Processos de remoção de etanol	10
2.2.1 Processos tradicionais	10
2.2.2 Processos de separação com membranas	11
2.3 Considerações sobre a utilização da osmose direta na remoção de etanol de soluções aquosas	12
3 Materiais e Métodos	13
3.1 Sistema de bancada	13
3.2 Membranas e solutos	13
3.3 Metodologia	14
3.3.1 Condicionamento e enxágue	14
3.3.2 Caracterização da membrana	14
3.3.3 Experimento de remoção de etanol	15
3.3.4 Análises em HPLC-RI	16
3.4 Análise estatística	17
4 Resultados e Discussão	18
4.1 Caracterização das membranas	18
4.2 Análises cromatográficas	19
4.3 Determinação dos fluxos de NaCl e MgCl <sub>2</sub>	20
4.4 Remoção de etanol	21
4.5 Análise estatística	24
5 Conclusões e Trabalhos Futuros	26
5.1 Conclusões	26

---

5.2	Sugestões para Trabalhos Futuros	26
6	Referências	28
	Apêndice A – Cromatogramas e Calibração do HPLC	32

## **Agradecimentos**

Agradeço aos meus orientadores, Isabel Cristina Tessaro e Alan Ambrosi, todo o conhecimento transmitido, a paciência ao longo deste semestre e o apoio constante em todas as etapas da elaboração deste trabalho. Por ter tido orientadores tão competentes e atenciosos, e por ter sido acolhido em um grupo de pesquisa exemplar, sinto-me privilegiado.

Aos colegas de graduação e bolsistas de iniciação científica do LASEM, Natiéli Vargas e Lucas Gabe, que trabalharam comigo durante todas as etapas experimentais deste trabalho e sem os quais ele não poderia ter sido realizado, agradeço a ajuda, os ensinamentos e o companheirismo.

Agradeço ao engenheiro químico Eduardo Birnfeld, da Central Analítica do Departamento de Engenharia Química, o treinamento e o auxílio na realização das análises cromatográficas. Agradeço à engenheira química Cláudia Luchese o auxílio nas análises cromatográficas, os ensinamentos e a disponibilidade de ajudar em momentos difíceis. Aos colegas pesquisadores do LASEM, agradeço as valiosas discussões proporcionadas ao longo deste semestre.

Um agradecimento especial é devido aos professores do Departamento de Engenharia Química da UFRGS, que, tendo demonstrado constante empenho em transmitir o conhecimento da melhor forma possível, me fazem acreditar na possibilidade de um ensino público universal e de excelência no Brasil.

Agradeço a meus pais, que, tendo sempre prezado pela minha educação, hoje me permitem a realização de um grande sonho. A meus pais, devo-lhes tudo o que sou e o que ainda serei.

## Resumo

A remoção de etanol de soluções aquosas diluídas mostra-se necessária para diversos processos industriais, dentre os quais se destacam a desalcoholização de bebidas e a recuperação de etanol do caldo fermentado de biorreatores. A osmose direta, processo de separação por membranas que tem como características o baixo consumo energético e baixa tendência ao *fouling*, constitui uma boa alternativa aos processos tradicionais e com membranas utilizados atualmente para a remoção de etanol. Neste trabalho, glicose, sacarose, cloreto de sódio e cloreto de magnésio foram avaliados como agentes osmóticos para a remoção de etanol de soluções aquosas com teor de álcool de 5% v/v utilizando uma membrana comercial de osmose direta de triacetato de celulose. Verificou-se que maiores fluxos de permeado e de etanol foram obtidos quando os agentes osmóticos cloreto de sódio e cloreto de magnésio foram utilizados, não tendo sido verificadas diferenças significativas entre esses agentes osmóticos. Glicose e sacarose apresentaram a maior razão entre fluxo de etanol e fluxo de permeado, indicando que esses agentes osmóticos permitiram um permeado mais rico em etanol. Foram observados elevados fluxos inversos de soluto para os agentes osmóticos inorgânicos, enquanto que os fluxos inversos de glicose e sacarose não puderam ser mensurados. A caracterização da membrana em relação ao fluxo de água e ao fluxo inverso de sal, realizada antes e depois de cada experimento de remoção de etanol, indicou que não houve *fouling* ou modificações nas características de separação das membranas.

## Abstract

The removal of ethanol from dilute aqueous solutions is mandatory to several industrial processes, e.g. the dealcoholization of beverages and the ethanol recovery from fermentation broths in bio-reactors. Forward osmosis, a membrane separation process whose characteristics include low energy consumption and low fouling tendency, is a good alternative to traditional and membrane-based processes used for ethanol removal. In this work, glucose, sucrose, sodium chloride and magnesium chloride were evaluated as draw solutes for ethanol removal from 5% ethanol (v/v) aqueous solutions with a cellulose-triacetate forward osmosis commercial membrane. Higher permeate and ethanol fluxes were obtained when sodium chloride and magnesium chloride were used as draw solutes, and no significant differences were observed between those draw solutes. Glucose and sucrose showed the highest ratio between ethanol and permeate flux, indicating a higher ethanol concentration in permeate. High reverse solute fluxes were observed for inorganic draw solutes, whereas glucose and sucrose fluxes could not be measured. Membrane characterization regarding water flux and reverse salt flux, carried out before and after each experiment of ethanol removal, indicated that fouling and modification in membrane separation characteristics did not occur throughout the experiments.

**Palavras-chave:** osmose direta, remoção de etanol, agentes osmóticos.

## Lista de Figuras

<b>Figura 2.1:</b> Fotomicrografias da seção transversal de membranas de osmose direta do tipo TFC (a) e de TAC (b). Adaptado de Tiraferri <i>et al.</i> (2011) e McCutcheon <i>et al.</i> (2005).	4
<b>Figura 2.2:</b> Pressão osmótica em função da concentração de diferentes soluções a 25°C (Adaptado de Cath <i>et al.</i> , 2006).....	5
<b>Figura 2.3:</b> Representação esquemática da influência da polarização por concentração no gradiente de pressão osmótica para membrana simétrica densa (a), membrana assimétrica com a solução osmótica em contato com a camada seletiva (b) e membrana assimétrica com a solução de alimentação em contato com a camada seletiva (c). Adaptado de McCutcheon e Elimelech (2006). .....	7
<b>Figura 3.1:</b> Representação esquemática do sistema de osmose direta utilizado. ....	13
<b>Figura 3.2:</b> Linha do tempo representando o procedimento experimental adotado. ....	14
<b>Figura 4.1:</b> Curva de calibração da condutividade elétrica em função da concentração de cloreto de sódio, válida para a faixa de concentração de NaCl de 0 até 1 g L <sup>-1</sup> . ....	18
<b>Figura 4.2:</b> Limites de confiança para a condutividade elétrica do cloreto de sódio na presença de etanol na faixa de 4,5 a 5,5% (v/v). A faixa de concentração de NaCl estudada foi de 0 a 0,15 g L <sup>-1</sup> . ....	20
<b>Figura 4.3:</b> Limites de confiança para a condutividade elétrica de cloreto de magnésio na presença de etanol na faixa de 4,5 a 5,5% (v/v). A faixa de concentração de MgCl <sub>2</sub> estudada foi de 0 a 0,05 g L <sup>-1</sup> . ....	21
<b>Figura 4.4:</b> Fluxo de permeado para a membrana TAC nos experimentos com agentes osmóticos na concentração de 0,8 mol.L <sup>-1</sup> em função do fator de concentração, com vazão de alimentação de 600 mL min <sup>-1</sup> e temperatura de 20°C. ....	22
<b>Figura 4.5:</b> Fluxo de permeado para a membrana TAC nos experimentos com agentes osmóticos na concentração de 1,5 mol.L <sup>-1</sup> em função do fator de concentração, com vazão de alimentação de 600 mL min <sup>-1</sup> e temperatura de 20°C. ....	22
<b>Figura 4.6:</b> Fluxo de permeado em função do gradiente de pressão osmótica para os diferentes agentes osmóticos, com vazão de alimentação de 600 mL min <sup>-1</sup> e temperatura de 20°C. ....	23
<b>Figura A.1:</b> Exemplo de cromatograma obtido na análise de uma solução de alimentação final de um experimento remoção de etanol com glicose a 1,5 mol L <sup>-1</sup> . ....	32
<b>Figura A.2:</b> Curva de calibração da concentração de etanol em função da área dos picos cromatográficos obtidos em HPLC-RI. ....	32

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 3.1:</b> Soluções de alimentação e soluções osmóticas utilizadas .....	15
<b>Tabela 4.1:</b> Caracterização das membranas com cloreto de sódio $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , dada em termos de fluxo de água ( $J_w$ ) e fluxo inverso de soluto ( $J_s$ ).....	19
<b>Tabela 4.2:</b> Fluxos de permeado ( $J_p$ ), de etanol ( $J_e$ ) e inverso de soluto ( $J_s$ ) nos experimentos de remoção de etanol e a relação $J_e/J_p$ .....	24

## Lista de Símbolos

$J_w$	Fluxo de água ( $\text{L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ )
$J_s$	Fluxo inverso de soluto ( $\text{g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ )
$J_e$	Fluxo de etanol ( $\text{g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ )
$J_p$	Fluxo de permeado ( $\text{g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ )
$\pi$	Pressão osmótica (atm)
$\pi_{O,b}$	Pressão osmótica do <i>bulk</i> da solução osmótica (atm)
$\pi_{O,m}$	Pressão osmótica da solução osmótica em contato com a membrana (atm)
$\pi_{O,i}$	Pressão osmótica da solução osmótica na interface membrana-suporte (atm)
$\pi_{A,b}$	Pressão osmótica do <i>bulk</i> da solução de alimentação (atm)
$\pi_{A,m}$	Pressão osmótica da solução de alimentação em contato com a superfície da membrana (atm)
$\pi_{A,i}$	Pressão osmótica da solução de alimentação na interface membrana-suporte (atm)
$\Delta\pi$	Diferença de pressão osmótica (atm)
$\Delta P$	Diferença de pressão hidráulica (atm)
$A$	Permeabilidade hidráulica ( $\text{L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ )
$B$	Permeabilidade do soluto ( $\text{L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ )
$C$	Concentração molar do soluto ( $\text{mol L}^{-1}$ )
$C_{SO}$	Concentração do soluto na solução osmótica ( $\text{g L}^{-1}$ )
$C_{SA}$	Concentração do soluto na solução de alimentação ( $\text{g L}^{-1}$ )
$R$	Constante universal dos gases ( $\text{atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )
$T$	Temperatura absoluta (K)
$V$	Volume molar ( $\text{L mol}^{-1}$ )
$\gamma_w$	Coeficiente de atividade da água (adimensional)
$x_w$	Fração molar da água (adimensional)
$i$	Fator de Van't Hoff (adimensional)
$K_s$	Constante de Norrish (adimensional)



---

$k$	Coeficiente de transferência de massa ( $L\ m^{-2}\ h^{-1}$ )
$K$	Resistividade à difusão do soluto na camada suporte da membrana ( $m^2\ h\ L^{-1}$ )
$t$	Espessura da camada suporte da membrana (m)
$\tau$	Tortuosidade da camada suporte da membrana (adimensional)
$\varepsilon$	Porosidade da camada suporte da membrana (adimensional)
$D$	Coeficiente de difusão do soluto ( $L\ m^{-1}\ h^{-1}$ )

## Lista de Abreviaturas e Siglas

PSM	Processos de Separação por Membranas
SO	Solução Osmótica
SA	Solução de Alimentação
TFC-OI	Membranas <i>thin-film composite</i> de osmose inversa
TFC	Membranas <i>thin-film composite</i> de osmose direta
TAC	Triacetato de Celulose
HPLC-RI	Cromatografia Líquida de Alto Desempenho com detector de Índice de Refração

## 1 Introdução

Nas últimas décadas, os processos de separação por membranas evoluíram desde a escala de laboratório até a escala industrial, representando hoje uma alternativa competitiva a muitos dos processos tradicionais de separação. Geralmente associadas ao baixo emprego de produtos químicos e às condições operacionais brandas, as vantagens dos processos de separação por membranas tornam-se ainda mais atrativas nas indústrias de alimentos e de bioprocessos, pois essas vantagens tornam-se importantes para garantir a qualidade do produto final, uma vez que favorecem a preservação de componentes termolábeis ou voláteis.

A remoção de etanol de soluções aquosas diluídas é relevante em diversos processos industriais, entre os quais se destacam a desalcoolização de bebidas, para a produção de bebidas com baixo teor de etanol, e a recuperação de etanol a partir de caldos fermentativos de biorreatores. Diversos processos de separação por membranas foram estudados para essas aplicações industriais, principalmente a partir da década de 1990, e alguns deles se mostram promissores.

Apesar de o fenômeno da osmose ser bastante conhecido, a técnica de osmose direta vem ganhando atenção somente na última década, em razão do desenvolvimento de membranas específicas para esse fim. A técnica de osmose direta consiste no transporte de solvente através de uma membrana semipermeável devido ao gradiente de pressão osmótica entre as soluções em contato com a membrana. O emprego da osmose direta na remoção de etanol de soluções aquosas pode apresentar vantagens em relação a outros processos de separação por membranas, uma vez que o sistema opera sem a aplicação de alta pressão hidráulica, diminuindo a tendência ao *fouling*. Apesar das potenciais vantagens, não foram encontrados na literatura estudos dessa técnica para remoção de etanol de soluções aquosas.

Um dos principais parâmetros para o projeto de um sistema de separação por osmose direta é a definição do agente osmótico, que consiste num soluto capaz de gerar uma pressão osmótica alta o suficiente para permitir a permeação dos componentes desejados através da membrana. Os principais agentes osmóticos empregados em osmose direta são sais inorgânicos, compostos nutritivos, sais orgânicos e compostos voláteis. Tendo em vista que a definição do agente osmótico adequado é essencial para a operação economicamente viável de um processo de osmose direta, o objetivo geral deste trabalho é avaliar de que maneira a natureza do agente osmótico influencia o desempenho do processo de remoção de etanol de soluções aquosas.

Dentro deste contexto, tem-se como objetivo específico a avaliação de quatro agentes osmóticos – glicose, sacarose, cloreto de sódio e cloreto de magnésio – em duas diferentes concentrações para a remoção de etanol de soluções aquosas contendo 5% v/v de etanol utilizando uma membrana comercial de triacetato de celulose. A influência do processo nas características das membranas também foi avaliada através da caracterização da membrana em relação ao fluxo de água e ao fluxo inverso do agente osmótico, realizada antes e depois de cada experimento de remoção de etanol.

O Capítulo 2 apresenta os fundamentos teóricos e uma revisão bibliográfica sobre a técnica de osmose direta, assim como uma revisão acerca de outros processos, tradicionais e por membranas, utilizados para a remoção de etanol de soluções aquosas. O Capítulo 3 descreve a unidade de bancada utilizada para a realização dos experimentos,

todos os materiais empregados e a metodologia adotada. No Capítulo 4, são apresentados os resultados obtidos e as discussões pertinentes, assim como uma análise estatística. No Capítulo 5, são apresentadas as conclusões obtidas e sugestões do autor para trabalhos futuros.

## 2 Fundamentos Teóricos e Revisão Bibliográfica

Uma membrana pode ser definida como uma barreira semipermeável que divide duas fases (líquido/líquido, líquido/gás ou gás/gás) e permite a permeação seletiva de compostos de acordo com suas diferenças nas propriedades físicas ou químicas. Os processos de separação por membranas (PSM) podem ser vantajosos em relação a outros processos de separação pelo fato de operarem a temperaturas baixas, promovendo não só menor degradação de compostos termolábeis como também menor consumo de energia e de aditivos químicos. Os PSM apresentam ainda facilidade de escalonamento e, por permitirem operação contínua, promovem fácil integração a outros processos na indústria (Mulder, 1996). As vantagens dos PSM em relação aos processos de separação tradicionais, aliadas à sua versatilidade, são responsáveis pelo crescente número de aplicações que os PSM vêm encontrando na indústria nas últimas décadas.

### 2.1 Osmose direta

O fenômeno físico da osmose é conhecido pelo homem desde os primórdios da civilização. Há séculos, diferentes culturas usam sal para dessecar alimentos, causando a desidratação de microrganismos e, assim, permitindo maior conservação (Cath *et al.*, 2006). Apesar disso, o uso do princípio da osmose nos PSM tornou-se viável apenas a partir da década de 1960, com o desenvolvimento de membranas poliméricas anisotrópicas para osmose inversa (Loeb e Sourirajan, 1964).

A osmose direta consiste na passagem de água através de uma membrana semipermeável devido à diferença de pressão osmótica entre duas soluções em contato com os lados da membrana. A membrana permite a passagem de água, que ocorre da região de maior potencial químico para a região de menor potencial químico, ao mesmo tempo em que restringe a passagem de solutos. A solução com menor potencial químico da água é chamada solução osmótica (SO) e contém um soluto, ou agente osmótico, capaz de gerar uma pressão osmótica mais alta que a da solução de alimentação (SA). A solução de alimentação, com menor pressão osmótica, é concentrada ao longo do processo, enquanto a solução osmótica é diluída.

As membranas de osmose direta são compostas por uma camada densa, não-porosa, responsável pela seletividade da membrana, e por uma camada suporte porosa, que lhe confere resistência mecânica. O transporte através da membrana pode ser explicado pelo mecanismo de sorção-difusão, o qual ocorre através da sorção das moléculas de água na superfície da camada seletiva, difusão através das regiões amorfas do polímero e dessorção das moléculas no lado oposto da camada seletiva (Mulder, 1996). Na osmose direta, o fluxo de água ( $J_w$ ) pode ser descrito pela seguinte equação geral:

$$J_w = A(\Delta\pi - \Delta P) \quad (2.1)$$

em que  $\Delta\pi$  é a diferença de pressão osmótica entre os dois lados da membrana,  $\Delta P$  é a diferença de pressão hidráulica e  $A$  é a permeabilidade hidráulica, que depende das características da membrana. Em processos de osmose direta,  $\Delta P$  é próximo de zero, uma vez que as pressões hidráulicas em ambos os lados da membrana são mantidas iguais. A Equação 2.1 também é válida para o processo de osmose retardada por pressão, em que  $\Delta P$  não é negligenciável, e para o processo de osmose inversa (OI), em que  $\Delta P$  é maior que  $\Delta\pi$ , gerando fluxo de água na direção oposta.

O gradiente de concentração estabelecido entre a solução osmótica e a solução de alimentação é responsável também pelo transporte difusivo de soluto na direção oposta ao fluxo de água, ou seja, da SO para a SA. O fluxo inverso de soluto ( $J_s$ ) pode ser descrito por:

$$J_s = B(C_{SO} - C_{SA}) \quad (2.2)$$

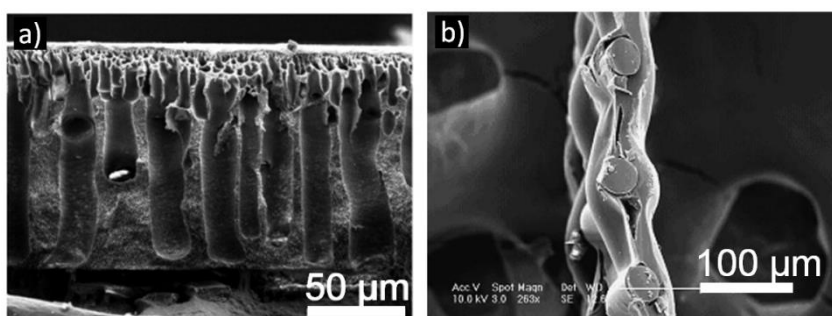
em que  $C_{SO}$  é a concentração do soluto na solução osmótica,  $C_{SA}$  é a concentração do soluto na solução de alimentação e  $B$  é o coeficiente de permeabilidade do soluto, que depende da natureza do soluto e das características da membrana.

### 2.1.1 Membranas de osmose direta

Os primeiros estudos da osmose direta como processo industrial utilizaram membranas de osmose inversa do tipo *thin-film composite* (TFC-OI). Apesar de apresentarem elevada rejeição de solutos, essas membranas não permitem elevados fluxos de permeado, uma vez que foram desenvolvidas para osmose inversa, um processo que utiliza gradiente de pressão hidráulica como força motriz (Yip *et al.*, 2010). Idealmente, membranas para osmose direta devem gerar altos fluxos de água, rejeitar solutos dissolvidos, ser compatíveis com a solução osmótica empregada e resistir às condições operacionais (Tiraferri *et al.*, 2011; Chung *et al.*, 2012).

Os principais tipos de membranas de osmose direta disponíveis comercialmente são: as *thin-film composite* (TFC) e as membranas de triacetato de celulose (TAC). As membranas do tipo TFC foram desenvolvidas com base nas membranas de osmose inversa TFC-OI e possuem, geralmente, uma camada seletiva densa de poliamida aromática e uma camada suporte porosa de polisulfona. As membranas do tipo TFC desenvolvidas especificamente para osmose direta apresentam fluxo de permeado muito superior ao das membranas de osmose inversa, pois, por não precisarem resistir a elevadas pressões hidráulicas, podem ser menos espessas (Yip *et al.*, 2010).

As membranas de TAC, desenvolvidas especificamente para osmose direta, são compostas por uma malha de poliéster, que atua como suporte, embebida em triacetato de celulose, que constitui a camada seletiva. Comparativamente com as membranas do tipo TFC, as membranas de TAC possuem menor permeabilidade hidráulica e menor rejeição salina, tornando-a inadequada para aplicações como a dessalinização de água (Yip *et al.*, 2010). A Figura 2.1 apresenta fotomicrografias de membranas do tipo TFC (2.1a) e TAC (2.1b).



**Figura 2.1:** Fotomicrografias da seção transversal de membranas de osmose direta do tipo TFC (a) e de TAC (b). Adaptado de Tiraferri *et al.* (2011) e McCutcheon *et al.* (2005).

Na Figura 2.1, é possível observar as diferentes morfologias das membranas do tipo TFC e de TAC. Enquanto a membrana TFC apresenta uma estrutura assimétrica com uma fina camada seletiva, a membrana de TAC apresenta uma estrutura que envolve o suporte, de maneira que não é possível caracterizar, para a última, uma estrutura assimétrica. O desempenho das membranas na permeação de água não pode ser explicado pela espessura total das membranas, que é semelhante. A permeabilidade hidráulica da membrana é determinada principalmente pela espessura da camada seletiva densa, visto que ela impõe resistência significativamente maior à transferência de massa que a imposta pela camada suporte porosa. Portanto, a menor espessura da camada seletiva da membrana do tipo TFC lhe confere maior permeabilidade hidráulica comparativamente com a membrana de TAC (Yip *et al.*, 2010).

### 2.1.2 Agentes osmóticos utilizados em osmose direta

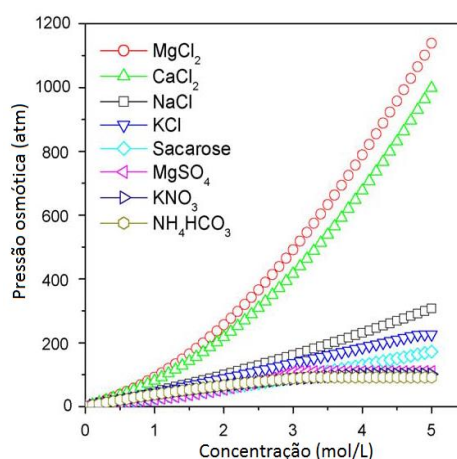
Diferentes compostos orgânicos ou inorgânicos podem ser utilizados como agentes osmóticos em processos de osmose direta. O principal critério para a seleção do soluto deve ser sua capacidade de gerar alta pressão osmótica. Outros critérios são baixo preço, facilidade de recuperação, baixa difusão através da membrana, baixa viscosidade e baixa toxicidade (Ge *et al.*, 2013). A pressão osmótica de uma solução aquosa pode ser descrita por:

$$\pi = -\frac{RT}{V} \ln(\gamma_w x_w) \quad (2.3)$$

em que  $\pi$  é a pressão osmótica,  $T$  é a temperatura absoluta,  $R$  é a constante universal dos gases,  $V$  é o volume molar,  $x_w$  é a fração molar de água e  $\gamma_w$  é o seu coeficiente de atividade. Para soluções diluídas, a pressão osmótica gerada pelo soluto pode ser descrita pela equação de Morse, deduzida a partir da equação de Van't Hoff assumindo-se solução diluída e volume molar constante:

$$\pi = iCRT \quad (2.4)$$

em que  $i$  é o fator de Van't Hoff, maior que a unidade quando há dissociação iônica do soluto, e  $C$  é a concentração molar do soluto (Ge *et al.*, 2013). Para uma ampla faixa de concentração, a pressão osmótica de diversas soluções é apresentada na Figura 2.2.



**Figura 2.2:** Pressão osmótica em função da concentração de diferentes soluções a 25°C. Adaptado de Cath *et al.* (2006).

Observa-se na Figura 2.2 que, para baixas concentrações molares do soluto, a pressão osmótica apresenta tendência linear, conforme previsto pela Equação 2.4. Entretanto, a equação é incapaz de prever a tendência não-linear que a pressão osmótica apresenta para concentrações elevadas de soluto. A predição da pressão osmótica de soluções binárias em ampla faixa de concentração pode ser feita a partir do uso de modelos para o coeficiente de atividade da água, como o modelo proposto por Norrish (1966) para diferentes açúcares:

$$\log(\gamma_w) = K_s(1 - x_w)^2 \quad (2.5)$$

em que  $K_s$  é a constante de Norrish, que depende do solvente e do soluto utilizados e da temperatura absoluta (Norrish, 1966).

Ge *et al.* (2013) classificam os solutos comerciais utilizados em osmose direta em quatro grupos: compostos voláteis, compostos nutritivos, sais inorgânicos e sais orgânicos. Os grupos não possuem classificação fixa, podendo se sobrepor.

O uso de compostos voláteis na osmose direta tem como finalidade facilitar a separação do agente osmótico da água para a obtenção de água dessalinizada. McGinnis *et al.* (2007) estudaram o uso de bicarbonato de amônio, formado a partir da solubilização de diferentes proporções de dióxido de carbono e amônia em água, como agente osmótico para dessalinização de água, obtendo elevados fluxos de permeado. Para efetuar a separação do agente osmótico da água, foi feito aquecimento a 60°C, decompondo o bicarbonato de amônio em amônia e dióxido de carbono. Dióxido de enxofre também foi proposto como agente osmótico, podendo ser separado da água por aquecimento ou arraste com ar. Em ambos os casos, a solução osmótica pode ser regenerada através da dissolução dos gases em água.

Compostos nutritivos vêm sendo estudados em osmose direta desde a década de 1970, quando Kravath e Davis (1975) propuseram um sistema para obter água potável em botes salva-vidas a partir de água do mar utilizando solução concentrada de glicose. Glicose e frutose podem ser utilizadas na concentração de alimentos líquidos e bebidas, pelo fato de o fluxo inverso de soluto não causar prejuízos ao produto final. No processo de osmose direta, a frutose apresenta um desempenho superior ao da glicose, com a vantagem de não induzir sede ao ser ingerida, por influenciar pouco o nível de açúcar no sangue. O uso da sacarose como agente osmótico, apesar de gerar menor fluxo de permeado, apresenta fluxo inverso de soluto praticamente desprezível, devido ao tamanho molecular consideravelmente maior (Stache, 1989; Ge *et al.*, 2013).

Sais inorgânicos são frequentemente utilizados devido à facilidade de reconcentração da solução osmótica por osmose inversa. Dentre eles, o cloreto de sódio é o mais utilizado porque, além de apresentar baixo custo e alta solubilidade em água, não apresenta risco de precipitação na superfície da membrana durante a reconcentração, fenômeno chamado *scaling*. Em aplicações nas quais é desejável minimizar o fluxo inverso de soluto, prefere-se usar sais com íons multivalentes (Cath *et al.*, 2006). Achilli e Childress (2010) estudaram o emprego de quatorze sais inorgânicos como agentes osmóticos, e observaram maior rejeição de solutos que possuíam ânions com maior raio hidratado, independentemente do tamanho do cátion, devido à carga superficial negativa das membranas empregadas. Estudando o desempenho dos diferentes agentes osmóticos, custo de aquisição, custo de reconcentração e fluxo inverso de soluto, os

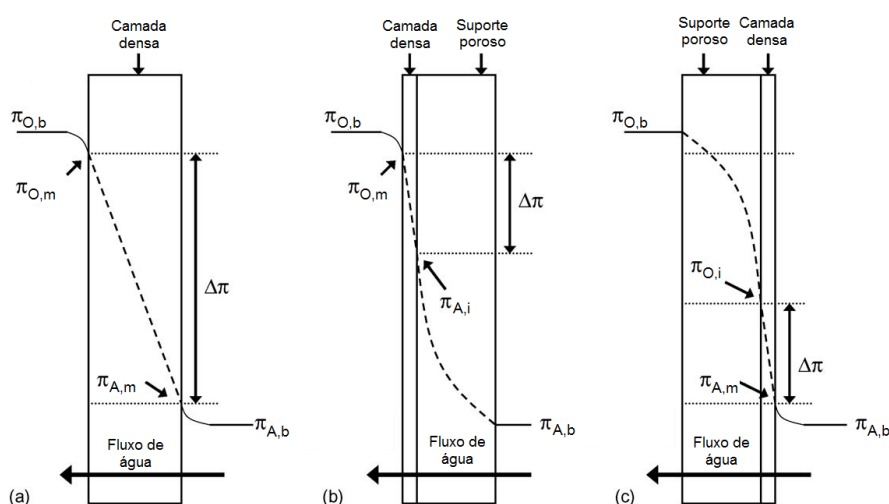


autores concluíram que o cloreto de magnésio é um soluto adequado para grande parte dos processos envolvendo água e tratamento de efluentes líquidos.

Sais orgânicos, formados por cátions inorgânicos e ânions orgânicos, foram estudados para emprego em biorreatores com membranas para o tratamento de águas residuais. Apesar de apresentarem um fluxo de permeado muito inferior ao dos sais inorgânicos nas mesmas condições operacionais, os sais orgânicos possuem a vantagem de serem biodegradáveis e de apresentarem elevada rejeição de soluto. Para uma mesma pressão osmótica *bulk*, verificou-se que sais orgânicos com cadeia aniônica menor apresentam maior fluxo de permeado, pois, devido a um maior coeficiente de difusão, apresentam efeitos de polarização por concentração interna menos pronunciados (Bowden *et al.*, 2012; Ge *et al.*, 2013).

### 2.1.3 Polarização por concentração e fouling

Em processos de separação por membranas que utilizam o gradiente de pressão hidráulica como força motriz, tais como a osmose inversa, a permeação preferencial da água em relação aos solutos presentes na solução de alimentação cria, próximo à superfície da membrana, uma camada limite dentro da qual a concentração de soluto é maior que a concentração *bulk* da solução de alimentação (Mulder, 1996). Esse fenômeno, chamado polarização por concentração, apresenta maior relevância na osmose direta, visto que a transferência de massa é crítica dos dois lados da membrana: no lado da solução de alimentação, forma-se uma camada limite com concentração superior à concentração *bulk* da solução, fenômeno chamado polarização por concentração concentrativa; no lado da solução osmótica, a camada limite apresenta concentração inferior ao *bulk* da solução, fenômeno chamado polarização por concentração dilutiva (McCutcheon e Elimelech, 2006). A Figura 2.3 apresenta uma representação esquemática desses fenômenos.



Os símbolos  $\pi$  e  $\Delta\pi$  representam, respectivamente, a pressão osmótica de uma solução e o gradiente de pressão osmótica através da camada densa da membrana. Os subscritos *O* e *A* identificam a solução osmótica e a de alimentação. O subscrito *m* indica a pressão osmótica na superfície da membrana, *b* se refere ao *bulk* da solução e *i* indica a interface entre a camada densa e a camada suporte da membrana.

**Figura 2.3:** Representação esquemática da influência da polarização por concentração no gradiente de pressão osmótica para membrana simétrica densa (a), membrana assimétrica com a solução osmótica em contato com a camada seletiva (b) e membrana assimétrica com a solução de alimentação em contato com a camada seletiva (c). Adaptado de McCutcheon e Elimelech (2006).

A Figura 2.3 indica que o  $\Delta\pi$  efetivamente aplicado no processo como força motriz é menor que a diferença entre as pressões osmóticas do *bulk* das soluções, de maneira que o fluxo de permeado é reduzido. As camadas limites formadas entre a superfície da membrana e o *bulk* das soluções constituem a polarização por concentração externa, fenômeno que pode ser mitigado com o aumento da velocidade tangencial de escoamento. Entretanto, a variação de pressão osmótica mais significativa é causada pela camada limite de polarização por concentração interna, que, por ser formada dentro da camada suporte da membrana, não é afetada pelo aumento da velocidade de escoamento das soluções (McCutcheon e Elimelech, 2006).

Por modificar as forças motrizes dos processos de transferência de massa na osmose direta, a ocorrência de polarização por concentração exige uma adaptação das equações governantes dos fluxos de permeado e de soluto. Através de um balanço de massa na camada limite de polarização por concentração, McCutcheon e Elimelech (2006) desenvolveram uma modificação da Equação 2.1 para uma membrana simétrica densa:

$$J_w = A \left[ \pi_{O,b} \exp\left(-\frac{J_w}{k}\right) - \pi_{A,b} \exp\left(\frac{J_w}{k}\right) \right] \quad (2.6)$$

em que  $J_w$  representa o fluxo de água através da membrana,  $\pi_{O,b}$  é a pressão osmótica no bulk da solução osmótica,  $\pi_{A,b}$  é a pressão osmótica no bulk da solução de alimentação,  $k$  é o coeficiente de transferência de massa e  $A$  é o coeficiente de permeabilidade hidráulica da membrana. A Equação 2.6 leva em consideração apenas a polarização por concentração externa nos dois lados da membrana. A fim de considerar o fenômeno da polarização por concentração interna, predominante na osmose direta, foi desenvolvida a expressão:

$$J_w = A \left[ \pi_{O,b} \exp(-J_w K) - \pi_{A,b} \exp\left(\frac{J_w}{k}\right) \right] \quad (2.7)$$

A Equação 2.7 fornece o fluxo de permeado no caso em que a solução de alimentação é colocada em contato com a camada seletiva da membrana, e a solução de osmótica, em contato com a camada suporte. O parâmetro  $K$  representa a facilidade que um soluto tem de difundir através da camada suporte porosa da membrana, e é definido por:

$$K = \frac{t\tau}{D\varepsilon} \quad (2.8)$$

na qual  $D$  é o coeficiente de difusão do soluto, e  $t$ ,  $\tau$ , e  $\varepsilon$  são, respectivamente, a espessura, tortuosidade e porosidade da camada suporte. Uma vez que os parâmetros associados à morfologia da camada suporte não podem ser facilmente determinados experimentalmente de forma isolada, o valor  $K$  pode ser assumido constante para determinada membrana (McCutcheon e Elimelech, 2006).

A polarização por concentração pode ocorrer juntamente com o *fouling*, fenômeno comum a diversos tipos de processos de separação por membranas e que consiste na deposição de partículas retidas, coloides, emulsões, suspensões, macromoléculas ou sais sobre a superfície da membrana, causando redução no fluxo de permeado. Por reduzir a eficiência do processo, a ocorrência de *fouling* exige limpezas da membrana mais frequentes, diminuindo sua vida útil (Mulder, 1996). Entretanto, o *fouling* na osmose direta ocorre de maneira diferente do que nos processos com membranas que utilizam gradiente de pressão hidráulica como força motriz, tais como a ultrafiltração e a osmose inversa. Por não estar submetida a uma elevada pressão hidráulica, a camada de *fouling*

na osmose direta não é compacta, podendo ser removida mecanicamente por enxágue com água, sem o uso de aditivos químicos como os usados na osmose inversa (Lee *et al.*, 2010).

#### 2.1.4 Aplicações da osmose direta

Assim como a osmose inversa, a osmose direta foi inicialmente concebida para o processo de dessalinização de água. Kravath e Davis (1975) estudaram o emprego de membranas de acetato de celulose na produção de água potável, utilizando água do mar como SA e uma solução concentrada de glicose como SO. A solução de glicose, após a permeação de água da solução de alimentação, se tornaria potável. Atualmente, sistemas de dessalinização de água baseados em osmose direta começam a ser empregados em escala industrial. A vantagem do uso da osmose direta baseia-se no fato de que os solutos da solução osmótica são mais fáceis de separar da água do que os solutos da alimentação, de maneira que o agente osmótico empregado pode ser facilmente reconcentrado por osmose inversa, obtendo-se a água dessalinizada no permeado (Anastasio e McCutcheon, 2013).

Sistemas de geração de energia elétrica através de osmose retardada por pressão foram propostos na década de 1970 e se baseavam no uso da diferença de pressão osmótica entre a água de rios que deságuam no mar e a água salgada (Loeb, 1976). O processo é governado pela Equação 2.1: o gradiente de pressão osmótica supera o de pressão hidráulica, causando um fluxo de permeado da solução de alimentação para a solução osmótica; a maior pressão hidráulica do lado da solução osmótica pode, por sua vez, ser usada para movimentar uma turbina e gerar energia elétrica. Entretanto, o conceito não pôde ser empregado em larga escala na época devido à inexistência de membranas adequadas. Em 2010, existia no mundo uma única planta piloto de produção de energia elétrica por meio da osmose retardada por pressão, instalada pela Statkraft na Noruega em 2009 (Achilli *et al.*, 2009; Achilli e Childress, 2010).

O uso de processo osmótico para a concentração de alimentos líquidos foi proposto pela primeira vez na década de 1960 e apresenta uma série de vantagens em relação a processos tradicionais de separação e a outros processos com membranas, entre as quais destacam-se: baixa pressão hidráulica necessária, diminuindo o custo associado à energia elétrica; baixa temperatura de operação, reduzindo a degradação de compostos termolábeis; baixa tendência ao *fouling*, reduzindo custos de limpeza e substituição de membranas; e facilidade de escalonamento. A osmose direta mostra-se, portanto, um processo promissor para a concentração desse tipo de produto (Sant’Anna *et al.*, 2012).

Membranas de osmose direta são utilizadas na indústria farmacêutica desde a década de 1970, integrando as bombas osmóticas para liberação controlada de medicamentos. O sistema é utilizado quando é necessário controlar não apenas a massa, mas também a taxa com que uma droga é liberada no organismo do paciente, evitando superdosagem e subdosagem. A bomba osmótica de Rose-Nelson, proposta em 1955, apresenta uma câmara de água, uma câmara de solução salina e uma câmara contendo o medicamento, sendo as duas primeiras separadas por uma membrana semipermeável, e as duas últimas, por um diafragma elástico. À medida que a água permeia através da membrana, aumenta a pressão na câmara da solução salina, pressionando o diafragma e liberando a droga. Muitos aperfeiçoamentos foram feitos ao sistema desde a bomba de Rose-Nelson, primeiro eliminando a câmara de água, de maneira a permitir que as cápsulas fossem guardadas por tempo indeterminado, sendo ativadas ao entrarem em contato com a

água do organismo; a seguir, eliminou-se a solução salina, utilizando o próprio medicamento como agente osmótico (Baker, 2004).

Zhang *et al.* (2013) estudaram a desidratação de etanol por osmose direta para a produção de etanol anidro utilizando uma solução saturada de cloreto de sódio como agente osmótico. Foi demonstrada a impossibilidade de produzir etanol com concentrações a partir de 90%, devido à elevada pressão osmótica exercida pela solução de alimentação de etanol. Os autores observaram que membranas comerciais de TAC permitem um fluxo de etanol elevado, tornando-as inadequadas para o processo de desidratação de etanol, e que o aumento na concentração de etanol na solução de alimentação influencia o fluxo de etanol através de dois mecanismos com efeitos opostos: aumentando a difusão de etanol devido à diferença de concentração entre os dois lados da membrana, e diminuindo o fluxo total de permeado devido ao aumento da pressão osmótica da solução de alimentação. Foi observado também que o contato das membranas com soluções de etanol por tempos prolongados pode levar a significativas alterações nas suas características de separação, reduzindo o seu desempenho durante o processo.

## **2.2 Processos de remoção de etanol**

A separação de etanol de soluções aquosas diluídas é de interesse de diversos setores industriais, em especial para a produção de bebidas com teor alcoólico reduzido e para a recuperação de biocombustíveis de caldos fermentativos em biorreatores. Os processos utilizados para a separação de etanol de soluções aquosas são comumente classificados em processos tradicionais ou térmicos e processos de separação com membranas (PSM). Esta seção apresenta alguns dos principais processos estudados para a separação de etanol de soluções aquosas.

### **2.2.1 Processos tradicionais**

A destilação é empregada industrialmente para a separação de etanol de soluções aquosas e produção de soluções concentradas de etanol, a exemplo das indústrias de bebidas e de etanol hidratado. Entretanto, a técnica convencional de destilação não permite a obtenção de etanol anidro, uma vez que não é capaz de quebrar a mistura azeotrópica formada entre água e etanol.

A destilação extrativa e a destilação azeotrópica são técnicas caracterizadas pela adição de um terceiro componente à mistura azeotrópica, de maneira a modificar o equilíbrio líquido-vapor, quebrando o azeótropo e permitindo a separação dos componentes. O terceiro componente utilizado na destilação extrativa pode ser um solvente, como etilenoglicol, tolueno, dietiléter e furfural, ou um sal, como cloreto de sódio, cloreto de potássio e cloreto de cálcio; na destilação azeotrópica, utiliza-se tradicionalmente benzeno ou tolueno (Pinto *et al.*, 2000; Llano-Restrepo e Aguilar-Arias, 2003; Kumar *et al.*, 2010). Apesar de a destilação azeotrópica e a destilação extrativa apresentarem custos energéticos relativamente elevados, elas ainda são os métodos mais utilizados na produção em larga escala de biocombustíveis. Tradicionalmente, esses métodos consistem em duas colunas operando em sequência, a primeira separando o etanol e a segunda separando a água do terceiro componente (Kiss e Suszwalak, 2012).

A extração com solvente pode ser empregada para remover etanol de soluções aquosas diluídas. A técnica baseia-se na passagem do etanol da solução aquosa para uma

outra fase líquida, formada por um solvente orgânico imiscível em água. O coeficiente de partição, parâmetro dependente dos solventes utilizados e da concentração de etanol na solução aquosa, determina a razão entre as concentrações de etanol nas duas fases líquidas quando o equilíbrio termodinâmico é atingido. As principais desvantagens da técnica são a toxicidade de alguns dos solventes utilizados, como solventes fenólicos, e os custos energéticos envolvidos na destilação da fase orgânica para obtenção do etanol puro (Ruiz *et al.*, 1987; Arenson *et al.*, 1990).

A extração com dióxido de carbono supercrítico é uma alternativa aos processos de extração com solvente, apresentando como principais vantagens a não-toxicidade do processo, o consumo de energia potencialmente menor e a baixa remoção de água. Na indústria de bebidas, a extração com dióxido de carbono supercrítico apresenta a vantagem de não extrair nem desnaturar proteínas e carboidratos, apesar de remover, juntamente com o etanol, aromas presentes no produto (Medina e Martínez, 1997; Fornari *et al.*, 2009).

### 2.2.2 Processos de separação com membranas

O uso de processos com membranas para remoção de etanol apresenta, para a indústria de bebidas, não apenas a vantagem de um menor custo energético, mas também a possibilidade de obter um produto com propriedades organolépticas aceitáveis, comparáveis às das bebidas tradicionais.

A diálise foi um dos primeiros processos por membranas estudados para a remoção de etanol de bebidas. O processo consiste no transporte difusivo de soluto através de uma membrana, tendo como força motriz a diferença de concentração. A bebida é circulada do lado da alimentação, água pura é circulada do lado do permeado, e, como a fluxo difusivo é proporcional ao gradiente de concentração e inversamente proporcional à massa molar, o etanol difunde preferencialmente através da membrana. Com o objetivo de evitar transporte de água do permeado para a alimentação devido ao gradiente de pressão osmótica, pode-se aplicar uma maior pressão hidráulica do lado da alimentação (Moonen e Niefind, 1982; Petkovska *et al.*, 1997).

O processo de pervaporação baseia-se no transporte difusivo de componentes de uma fase líquida aquecida para uma fase vapor através de uma membrana densa, devido à diferença de pressão de vapor existente entre as fases. A seletividade é determinada pela afinidade dos componentes da alimentação com a membrana, ou seja, pela capacidade de os componentes adsorverem na superfície da membrana e difundirem através dela (Mulder, 1996). Membranas de pervaporação com afinidade com etanol podem ser usadas para remover etanol do caldo fermentado de biorreatores contínuos, a fim de recuperar o produto, evitando a inibição da atividade da levedura *Saccharomyces cerevisiae* causada pela alta concentração de etanol no meio de cultivo (Cho e Hwang, 1991). A aplicação da técnica na desalcoolização de bebidas, no entanto, requer o emprego de uma etapa subsequente de recuperação de aromas e sua reintrodução no produto (Brüschke, 1990).

A aplicação da osmose inversa na desalcoolização de bebidas baseia-se na capacidade do etanol de, juntamente com a água, permear através da membrana quando é aplicado um gradiente de pressão hidráulica que excede o de pressão osmótica. Estudos sobre a remoção de etanol de bebidas foram realizados utilizando a técnica de diafiltração, em que água desmineralizada é adicionada à alimentação à medida que misturas de água e

etanol são removidas no permeado. Temperaturas baixas, na faixa de 5°C, mostraram-se ideais para minimizar a permeação de aromas da cerveja (Catarino *et al.*, 2006). Catarino e Mendes (2011) propuseram o uso de uma etapa de pervaporação para a recuperação dos aromas do vinho, que podem ser reinseridos na bebida após o processo de osmose inversa.

Assim como a pervaporação, o processo de destilação com membrana foi estudado para a remoção de etanol do caldo fermentado de reatores contínuos. O processo utiliza membranas porosas hidrofóbicas que não são molhadas pelas soluções, permitindo apenas a passagem de compostos voláteis no estado de vapor. A força motriz do processo é a diferença entre as pressões parciais nos dois lados da membrana, associada a um gradiente de temperatura. Estudos da aplicação da técnica em biorreatores mostram um aumento da eficiência do processo fermentativo devido à remoção não apenas do etanol, mas também de subprodutos da fermentação. A temperatura mostra-se um fator importante, visto que um aumento do gradiente de temperatura entre a alimentação e o destilado aumenta o fluxo de etanol, mas reduz a seletividade da membrana (Gryta *et al.*, 2000; Lewandowicz *et al.*, 2011).

O processo de destilação osmótica foi estudado para a remoção de etanol de bebidas. A técnica utiliza, assim como a destilação com membrana, membranas porosas hidrofóbicas, permitindo apenas a passagem de vapor através dos poros. Tradicionalmente, o processo utiliza como agente de separação uma solução salina com elevada pressão osmótica. Entretanto, o emprego da técnica para a remoção de etanol de bebidas pode ser feito utilizando diferentes agentes de separação, tais como água, soluções salinas ou de compostos orgânicos, sendo que melhor desempenho é obtido com água pura. O processo opera à temperatura ambiente e pressão atmosférica, mas apresenta a desvantagem de remover compostos voláteis responsáveis pelo aroma de bebidas (Varavuth *et al.*, 2009).

### **2.3 Considerações sobre a utilização da osmose direta na remoção de etanol de soluções aquosas**

Ao longo deste capítulo, foram apresentados fundamentação teórica e estudos bibliográficos que demonstram o potencial da osmose direta de integrar uma grande variedade de processos industriais, substituindo ou complementando técnicas tradicionais de separação. Também foram apresentadas as principais técnicas para a remoção de etanol de soluções aquosas, compreendendo tanto técnicas já aplicadas industrialmente quanto técnicas que estão sendo estudadas em escala de bancada.

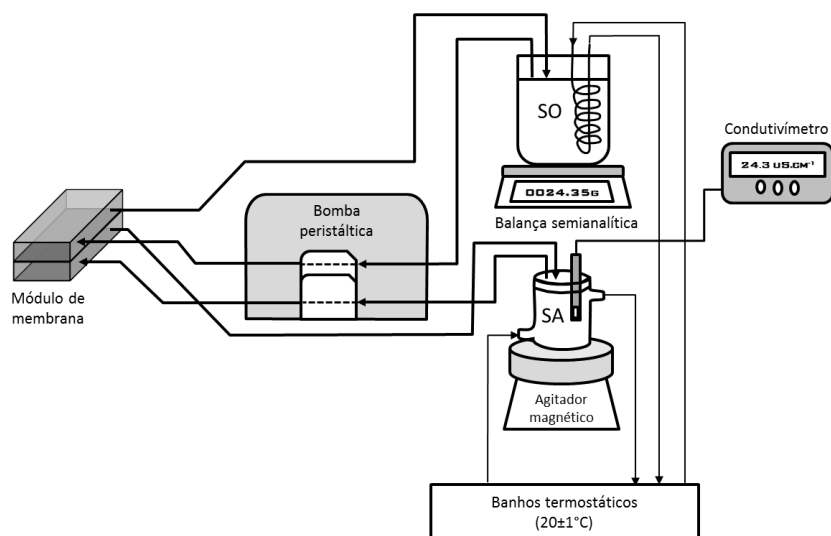
A remoção de etanol por osmose direta, especialmente na produção de bebidas de baixo teor alcoólico, pode apresentar vantagens em relação aos processos com membranas recentemente estudados, principalmente à osmose inversa. Por operar a baixas pressões hidráulicas, a osmose direta apresenta baixa tendência ao *fouling*, permitindo a operação com soluções de alimentação contendo macromoléculas e sólidos em suspensão. Ainda não foram encontrados estudos que avaliassem a remoção de etanol por osmose direta. Desse modo, esse estudo se propõe a avaliar diferentes agentes osmóticos que podem ser empregados para a remoção de etanol de soluções aquosas por osmose direta.

### 3 Materiais e Métodos

Este capítulo tem por objetivo detalhar o sistema de osmose direta utilizado nos experimentos de remoção de etanol, os instrumentos de análise utilizados e a metodologia adotada para o estudo da influência dos diferentes agentes osmóticos no processo.

#### 3.1 Sistema de bancada

Os experimentos de remoção de etanol foram realizados numa unidade de bancada montada no Laboratório de Separação por Membranas do Departamento de Engenharia Química da UFRGS. Uma representação esquemática do sistema é mostrada na Figura 3.1.



**Figura 3.1:** Representação esquemática do sistema de osmose direta utilizado.

Foi utilizado um módulo de osmose direta com área de membrana de 20 cm<sup>2</sup>. As soluções osmótica (SO) e de alimentação (SA) foram bombeadas para o módulo por uma bomba peristáltica (Cole-Parmer, Masterflex L/S Economy Drive, EUA).

A solução de alimentação foi mantida em um béquer de 250 mL, encamisado, conectado a um banho ultratermostático ACB Labor com precisão de 0,1°C. O béquer da solução de alimentação foi posicionado sobre um agitador magnético (Thelga, TMA10CF, Brasil).

A solução osmótica foi mantida em um recipiente de 3,0 L, posicionado sobre uma balança semianalítica com precisão de 0,01 g (Shimadzu, BL3200H, Japão). Uma serpentina de aço inoxidável, ligada a um banho ultratermostático com precisão de 0,1°C (Quimis Aparelhos Científicos, Brasil), foi posicionada dentro do recipiente da solução osmótica.

Um condutivímetro (Digimed Instrumentação Analítica, DM3, Brasil) foi utilizado para medir a condutividade elétrica da solução de alimentação.

#### 3.2 Membranas e solutos

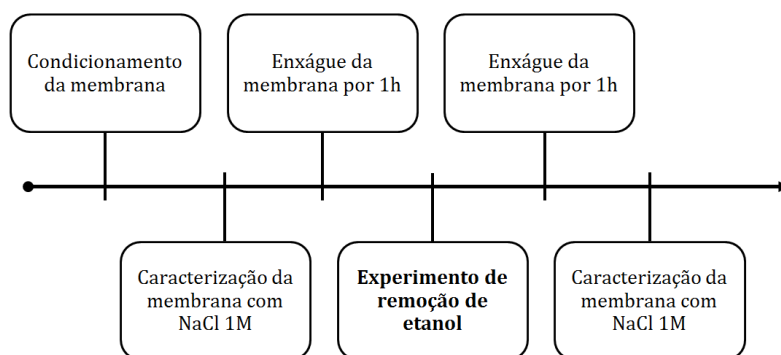
Membranas de osmose direta de triacetato de celulose foram adquiridas da HTI (Hydration Technology Innovations, Albany, OR, EUA).

Cloreto de sódio p.a. – ACS com pureza mínima de 99%, cloreto de magnésio hexahidratado p.a. com pureza mínima de 99%, D-glicose anidra p.a. – ACS, sacarose p.a. e álcool etílico anidro p.a. 99,8% (v/v) foram adquiridos da Labsynth (Labsynth Produtos para Laboratórios, Diadema, SP).

### 3.3 Metodologia

Nos testes experimentais foram utilizadas as condições operacionais adaptadas de Cath *et al.* (2013). Todos os experimentos foram realizados com a camada seletiva da membrana em contato com a solução de alimentação, utilizando-se uma nova amostra de membrana para cada experimento. As temperaturas da SO e da SA foram mantidas em  $20\pm 1^\circ\text{C}$  por meio dos banhos termostáticos. O módulo de membrana foi montado na configuração de correntes paralelas, conforme representado na Figura 3.1. Devido a restrições no equipamento disponível, a bomba forneceu uma vazão máxima de  $600\text{ mL min}^{-1}$ , correspondente a uma velocidade de escoamento tangencial de  $12,8\text{ cm s}^{-1}$ , tanto para a solução alimentação quanto para a solução osmótica.

Todos os experimentos de remoção de etanol foram realizados em duplicata. A Figura 3.2 representa o procedimento adotado em cada um dos experimentos de remoção de etanol, que será detalhado a seguir.



**Figura 3.2:** Linha do tempo representando o procedimento experimental adotado.

#### 3.3.1 Condicionamento e enxágue

As membranas de triacetato de celulose são comercializadas embebidas em glicerol. Para remover o glicerol e condicionar a membrana em água, cada amostra de membrana foi deixada submersa em água deionizada por 24 horas, sob refrigeração, antes da realização de cada experimento. A seguir, a membrana era inserida no módulo, no qual se fazia circular água deionizada tanto no lado da SA quanto no lado da SO por uma hora, trocando-se a água a cada 15 minutos. O procedimento de enxágue de uma hora também foi realizado entre as diferentes etapas do experimento, conforme a Figura 3.2, a fim de limpar a membrana e as tubulações do sistema.

#### 3.3.2 Caracterização da membrana

A caracterização da membrana foi realizada utilizando água deionizada como SA e uma solução de cloreto de sódio com concentração de  $1,0\text{ mol L}^{-1}$  como SO, conforme sugerido por Cath *et al.* (2013). A velocidade tangencial de escoamento foi mantida em  $12,8\text{ cm s}^{-1}$  tanto para a SA quanto para a SO, e as temperaturas das soluções foram mantidas em  $20\pm 1^\circ\text{C}$ . Foi utilizado um volume de SO (2,0 L) dez vezes maior que o da SA



(0,2 L), de maneira a minimizar a diluição da solução osmótica ao longo do experimento e manter a diferença de pressão osmótica entre as soluções constante.

A caracterização foi realizada por 45 minutos. O fluxo de permeado através da membrana foi determinado através dos ganhos de massa na solução osmótica registrados pela balança semianalítica. O fluxo inverso de soluto, da SO para a SA, foi determinado a partir do aumento da condutividade elétrica da SA, medido através do condutivímetro, associando-o a uma curva de calibração construída previamente. A curva foi constituída por quatorze pontos com concentrações de NaCl entre zero e  $1,0 \text{ g L}^{-1}$  medidos em triplicata.

Conforme explicitado na Figura 3.2, a caracterização da membrana foi realizada antes e depois de todos os experimentos de remoção de etanol. A caracterização foi feita com o objetivo não apenas de verificar se os experimentos com etanol causaram modificações na estrutura e no desempenho da membrana, mas também de permitir a comparação entre amostras de membrana utilizadas nos diferentes experimentos de remoção de etanol.

### 3.3.3 Experimento de remoção de etanol

Os experimentos de remoção de etanol foram realizados utilizando uma solução aquosa com 5% em volume (v/v) de etanol como solução de alimentação e soluções osmóticas de quatro diferentes solutos: cloreto de sódio (NaCl), cloreto de magnésio ( $\text{MgCl}_2$ ), glicose e sacarose. Cada soluto foi testado em duas concentrações diferentes,  $0,8 \text{ mol L}^{-1}$  e  $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ , conforme apresentado na Tabela 3.1. Os valores de concentração superior e inferior foram escolhidos de maneira a garantir que todos os solutos fossem solúveis em água nas concentrações desejadas e que todas as soluções osmóticas apresentassem pressão osmótica superior à da solução de alimentação. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

**Tabela 3.1:** Características das soluções de alimentação e soluções osmóticas utilizadas.

Soluções osmóticas			
Agente osmótico	$C_{SO}$ ( $\text{mol L}^{-1}$ )	$\pi$ (atm)	Volume (L)
Sacarose	0,80	25,2	2,0
	1,50	63,3	2,0
Glicose	0,80	21,5	2,0
	1,50	44,9	2,0
NaCl	0,80	38,5	2,0
	1,50	72,2	2,0
$\text{MgCl}_2$	0,80	57,7	2,0
	1,50	108,2	2,0
Solução de alimentação			
Soluto	$C_{SA}$ ( $\text{mol L}^{-1}$ )	$\pi$ (atm)	Volume (L)
Etanol	0,86	20,6	0,2

Assim como na caracterização das membranas, as velocidades tangenciais de escoamento foram mantidas em  $12,8 \text{ cm s}^{-1}$ , as temperaturas das soluções foram mantidas em  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ , e foi utilizado um volume de solução osmótica (2,0 L) dez vezes maior que o da solução de alimentação (0,2 L). O béquero da solução de alimentação foi

selado com um filme plástico e uma tampa de maneira a minimizar a evaporação de etanol durante o experimento.

Foram coletadas alíquotas da solução de alimentação no início e no final de cada experimento de remoção de etanol, para que, através de análises com cromatografia líquida, pudesse ser determinado o fluxo de etanol. O fluxo de permeado foi determinado a partir dos ganhos de massa da solução osmótica registrados pela balança semianalítica. Para os solutos salinos (cloreto de sódio e cloreto de magnésio), o fluxo inverso de soluto foi determinado a partir do aumento de condutividade elétrica da solução de alimentação.

O tempo de cada experimento foi definido fixando-se a quantidade de permeado a ser coletada. Arbitrou-se um tempo de quatro horas para o experimento que era esperado que tivesse o menor fluxo de permeado (aquele que utilizava solução osmótica de sacarose a  $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ ), e a quantidade de permeado coletada nesse experimento foi coletada em todos os demais, definindo o tempo final de cada um. Esse procedimento foi adotado com o intuito de uniformizar os efeitos decorrentes da diluição da solução osmótica em todos os experimentos.

A fim de determinar a influência da evaporação de etanol nos resultados, foi realizado um teste de quatro horas no qual uma solução de etanol 5% v/v foi deixada sob agitação no mesmo béquer selado utilizado nos experimentos de remoção de etanol. Alíquotas da solução foram coletadas antes e depois do teste para análise cromatográfica posterior.

#### *3.3.4 Análises em HPLC-RI*

As soluções de alimentação inicial e final dos experimentos de remoção de etanol foram analisadas através da técnica de cromatografia líquida de alto desempenho com detector de índice de refração (HPLC-RI) em equipamento PerkinElmer Series 200 (PerkinElmer Life and Analytical Sciences, Waltham, MA, EUA). Foi utilizada uma coluna cromatográfica Rezex RHM H+ para monossacarídeos (Phenomenex Inc., Torrance, CA, EUA) de dimensões 300 x 7,8 mm, água Milli-Q a uma vazão de  $0,6 \text{ mL min}^{-1}$  como fase móvel, e temperatura do forno de  $80^\circ\text{C}$ .

Todas as soluções de alimentação foram mantidas refrigeradas até o dia de análise. Para manter o etanol dentro da faixa de detecção pelo instrumento e abaixo da concentração máxima recomendada pelo fabricante da coluna cromatográfica, todas as amostras foram diluídas dez vezes em balões volumétricos antes da análise. Antes da injeção no equipamento, as amostras foram filtradas com membranas com tamanho nominal de poro de  $0,2 \mu\text{m}$ . A fim de garantir a completa eluição do etanol, a duração das análises foi fixada em 30 min.

Todas as injeções foram realizadas em duplicata, sendo realizada triplicata nos casos em que uma variação superior a 1% foi identificada entre as amostras. As áreas dos picos correspondentes ao etanol foram utilizadas, com o auxílio de uma curva de calibração previamente construída, para determinar a concentração das soluções de alimentação. As concentrações de etanol nas soluções de alimentação no início e no final de cada experimento foram utilizadas para determinar o fluxo médio de etanol através da membrana.

A curva de calibração utilizada para estudar a relação entre a concentração de etanol e a área dos picos cromatográficos foi construída com seis pontos de concentração de etanol na faixa entre 1,03 e 6,30 g L<sup>-1</sup>, com injeções realizadas em triplicata.

### **3.4 Análise estatística**

Os fluxos de etanol obtidos nos experimentos de remoção de etanol foram submetidos a uma análise de variância ANOVA Two-way a um nível de significância de 5%. Tendo em vista os oito experimentos realizados em duplicata, foram utilizados como fatores controláveis o agente osmótico, em quatro níveis (sacarose, glicose, NaCl e MgCl<sub>2</sub>), e a concentração do agente osmótico, em dois níveis (0,8 mol L<sup>-1</sup> e 1,5 mol L<sup>-1</sup>). Dessa maneira, o número de graus de liberdade do agente osmótico, da concentração do agente osmótico e da interação entre os dois fatores foi, respectivamente, 1, 3 e 3, enquanto que o número de graus de liberdade do termo de erro foi 8. A distribuição de Fisher foi utilizada para testar as hipóteses nulas de que os dois fatores controláveis não apresentaram influência significativa no fluxo de etanol através da membrana.

Análise estatística semelhante foi realizada utilizando como variável de resposta o quociente entre o fluxo de etanol e o fluxo de permeado dos experimentos de remoção de etanol. Foram utilizados os mesmos fatores controláveis e o mesmo nível de significância de 5% para testar as hipóteses nulas de que os fatores controláveis não apresentaram influência significativa na razão entre o fluxo de etanol e o fluxo de permeado.

## 4 Resultados e Discussão

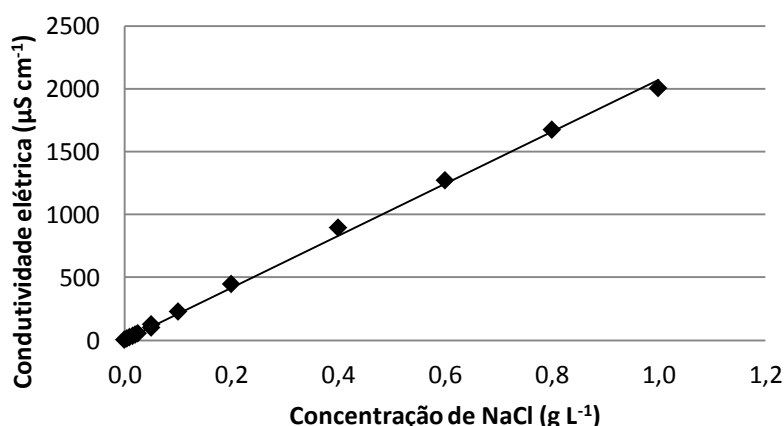
Foram realizados experimentos de remoção de etanol utilizando os quatro agentes osmóticos em duas diferentes concentrações molares, em duplicata, totalizando dezesseis experimentos. A Seção 4.1 apresenta os resultados da caracterização das membranas e as inferências que podem ser feitas a respeito das características das membranas utilizadas e da influência do processo de remoção de etanol nessas características. A Seção 4.2 detalha os resultados das análises cromatográficas, e a Seção 4.3 detalha os métodos utilizados para a determinação dos fluxos inversos dos solutos iônicos. Nas Seções 4.4 e 4.5, são apresentados, respectivamente, os resultados dos experimentos de remoção de etanol e as análises estatísticas pertinentes.

### 4.1 Caracterização das membranas

A caracterização das membranas de triacetato de celulose em relação ao fluxo de permeado (água) e ao fluxo inverso de sal (NaCl) foi realizada por 45 minutos antes e depois de todos os experimentos de remoção de etanol, utilizando solução osmótica de cloreto de sódio  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  e água deionizada como solução de alimentação, ambas a  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ . O fluxo de água foi determinado através dos ganhos de massa da solução osmótica indicados pela balança e registrados a cada 5 minutos.

Verificou-se que o fluxo de água foi instável nos primeiros 15 minutos de cada experimento, estabilizando-se nos 30 minutos subsequentes. O fluxo de água médio foi calculado no intervalo de tempo entre 15 e 45 minutos. O fluxo de água aproximadamente constante indica que, após 15 minutos, o processo atingiu um estado pseudo-estacionário, visto que a dinâmica do processo de diluição da SO é muito lenta para ser observada no intervalo de tempo dos experimentos.

Para a quantificação do fluxo inverso de soluto, foi construída uma curva de calibração da condutividade elétrica em função da concentração mássica de cloreto de sódio. Todas as medidas de condutividade elétrica foram realizadas em triplicata, tendo sido obtida a curva de calibração mostrada na Figura 4.1.



**Figura 4.1:** Curva de calibração da condutividade elétrica em função da concentração de cloreto de sódio, válida para a faixa de concentração de NaCl de 0 até  $1 \text{ g L}^{-1}$ .

Para a curva de calibração da condutividade elétrica, dada em  $\mu\text{S cm}^{-1}$ , expressa como função da concentração mássica de cloreto de sódio, dada em  $\text{g L}^{-1}$ , foi obtido um coeficiente angular de  $2068 \mu\text{S L cm}^{-1} \text{ g}^{-1}$ . O coeficiente de determinação da curva de

calibração da Figura 4.1, igual a 0,9982, demonstra a tendência linear da condutividade elétrica com a concentração de cloreto de sódio dentro da faixa estudada.

O monitoramento do fluxo inverso de soluto foi feito através de medidas da condutividade elétrica da solução de alimentação, efetuadas em intervalos de 5 minutos. A massa de soluto presente na alimentação em cada instante foi calculada a partir da concentração da solução, obtida da condutividade elétrica, considerando a redução de volume da alimentação causada pela permeação de água através da membrana. Verificou-se que o fluxo inverso de soluto estabilizou-se após 15 minutos de operação, de maneira que o fluxo médio foi calculado considerando o intervalo de tempo de 15 até 45 minutos. A estabilidade do fluxo de água indica que não houve aumento significativo de pressão osmótica da SA ao longo dos experimentos.

A Tabela 4.1 sintetiza os resultados da caracterização das membranas realizada antes e depois de cada experimento de remoção de etanol. O fluxo médio de água mostrou-se semelhante ao determinado por Cath *et al.* (2013), de aproximadamente  $11 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ , para a membrana de TAC em condições operacionais semelhantes, enquanto que o valor médio obtido para o fluxo inverso de soluto foi inferior ao valor obtido por Cath, de aproximadamente  $11 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ .

**Tabela 4.1:** Caracterização das membranas com cloreto de sódio  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , dada em termos de fluxo de água ( $J_w$ ) e fluxo inverso de soluto ( $J_s$ ).

Experimento	Antes da remoção de etanol		Depois da remoção de etanol	
	$J_w$ ( $\text{L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ )	$J_s$ ( $\text{g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ )	$J_w$ ( $\text{L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ )	$J_s$ ( $\text{g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ )
Sacarose 0,8 M	12,14 ± 0,40	5,28 ± 1,95	12,27 ± 1,03	5,16 ± 1,95
Sacarose 1,5 M	11,82 ± 0,95	7,93 ± 5,17	12,24 ± 0,35	8,16 ± 5,57
Glicose 0,8 M	13,87 ± 1,11	5,06 ± 0,18	13,04 ± 0,51	4,90 ± 0,33
Glicose 1,5 M	12,56 ± 1,20	8,48 ± 5,01	12,10 ± 0,09	8,03 ± 4,51
NaCl 0,8 M	11,73 ± 1,89	6,24 ± 2,74	11,26 ± 2,10	5,49 ± 2,38
NaCl 1,5 M	12,62 ± 0,25	4,17 ± 0,31	11,89 ± 0,05	3,49 ± 0,32
MgCl <sub>2</sub> 0,8 M	12,79 ± 0,51	5,33 ± 1,61	12,94 ± 0,98	5,11 ± 1,43
MgCl <sub>2</sub> 1,5 M	12,67 ± 1,16	4,32 ± 0,17	12,20 ± 0,13	3,96 ± 0,32
<b>Média geral</b>	<b>12,53 ± 1,01</b>	<b>5,85 ± 2,60</b>	<b>12,24 ± 0,87</b>	<b>5,54 ± 2,64</b>

A Tabela 4.1 sugere que os experimentos de remoção de etanol não causaram modificações ou *fouling* nas membranas, pois se verifica que os fluxos de água e de soluto mantiveram-se aproximadamente constantes antes e depois dos experimentos. Verifica-se que as diferentes amostras de membrana utilizadas nos experimentos apresentaram elevada variabilidade quanto à rejeição de solutos, fato evidenciado pelos elevados desvios-padrão dos fluxos inversos de soluto.

## 4.2 Análises cromatográficas

Foram realizadas análises em HPLC das soluções de alimentação antes e depois de cada experimento de remoção de etanol, a fim de determinar o fluxo de etanol através da membrana. Verificou-se que, para as condições utilizadas, o tempo de eluição do etanol foi de 23 minutos.

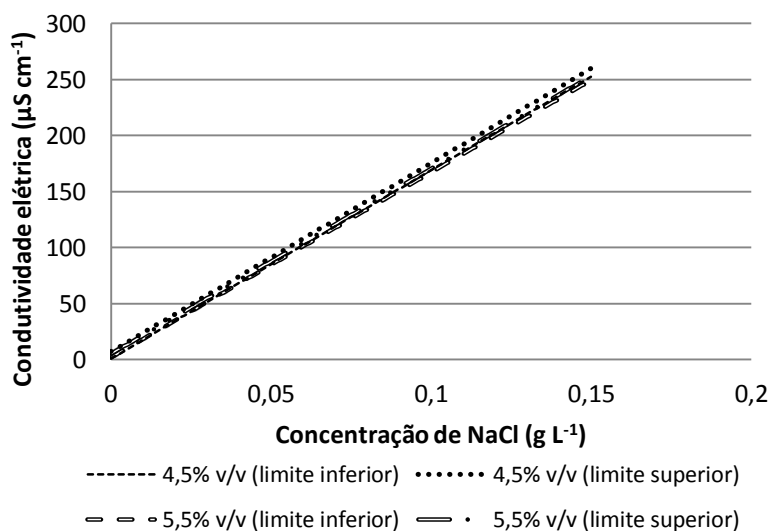
Para a quantificação do etanol presente nas soluções de alimentação, foi construída uma curva de calibração da área do pico registrado no cromatograma (dado em unidades de voltagem vezes tempo,  $\mu\text{V s}$ ) em função da concentração de etanol. Todas as injeções foram realizadas em triplicata, obtendo-se uma curva de calibração de tendência linear com coeficiente de determinação igual a 0,99997. A curva de calibração obtida e alguns cromatogramas, como exemplo, estão disponíveis no Apêndice A.

Nas análises das soluções de alimentação ao final dos experimentos de remoção de etanol, não foram encontrados picos correspondentes aos solutos orgânicos, de maneira que não foi possível quantificar o fluxo inverso de glicose e sacarose. Os dados cromatográficos sugerem que, devido à diluição de dez vezes que foi feita nas soluções de alimentação antes da análise, as concentrações de glicose e sacarose tornaram-se muito pequenas, confundindo-se com o ruído do instrumento.

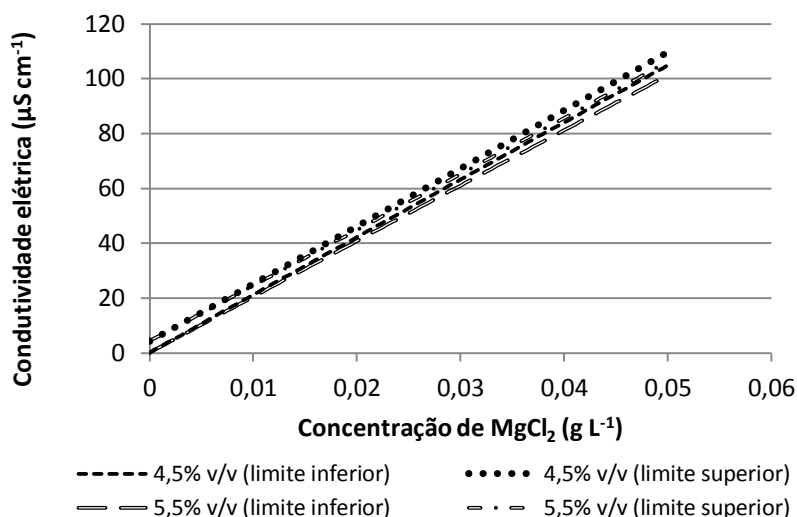
### 4.3 Determinação dos fluxos de NaCl e $\text{MgCl}_2$

A fim de monitorar o fluxo inverso de soluto nos experimentos com cloreto de sódio e cloreto de magnésio, foram elaboradas, para esses solutos, curvas de calibração de condutividade elétrica em função da concentração de soluto na presença de etanol. Visto que a condutividade elétrica é afetada pela concentração de etanol, e que a concentração de etanol na solução de alimentação muda ao longo do processo de remoção de etanol, foram elaboradas curvas para as concentrações de etanol de 4,5% e 5,5% v/v.

A Figura 4.2 representa os limites de confiança superior e inferior calculados para soluções de cloreto de sódio na presença de etanol a diferentes concentrações. A Figura 4.3 fornece os limites calculados para o cloreto de magnésio.



**Figura 4.2:** Limites de confiança para a condutividade elétrica do cloreto de sódio na presença de etanol na faixa de 4,5 a 5,5% (v/v). A faixa de concentração de NaCl estudada foi de 0 a 0,15  $\text{g L}^{-1}$ .



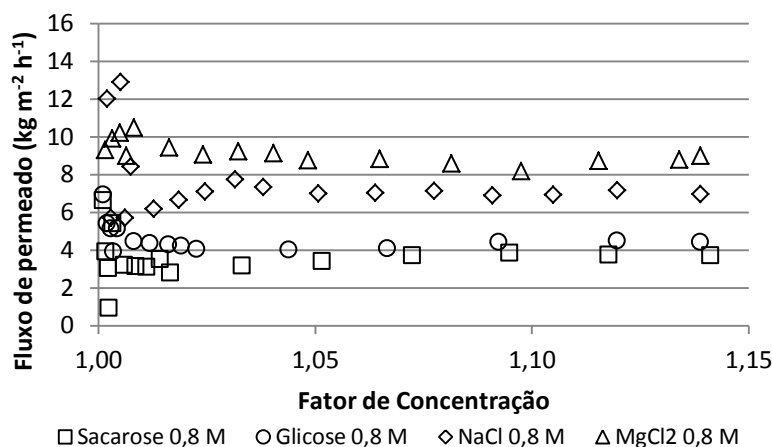
**Figura 4.3:** Limites de confiança para a condutividade elétrica de cloreto de magnésio na presença de etanol na faixa de 4,5 a 5,5% (v/v). A faixa de concentração de  $\text{MgCl}_2$  estudada foi de 0 a  $0,05 \text{ g L}^{-1}$ .

As Figuras 4.2 e 4.3 indicam que o etanol, apesar de não ser condutor de corrente elétrica em meio aquoso, apresenta influência na condutividade elétrica das soluções, visto que altera a mobilidade dos íons hidratados. Para ambos os solutos, observa-se que menores concentrações de etanol levaram a uma maior condutividade elétrica, para uma mesma concentração do soluto iônico.

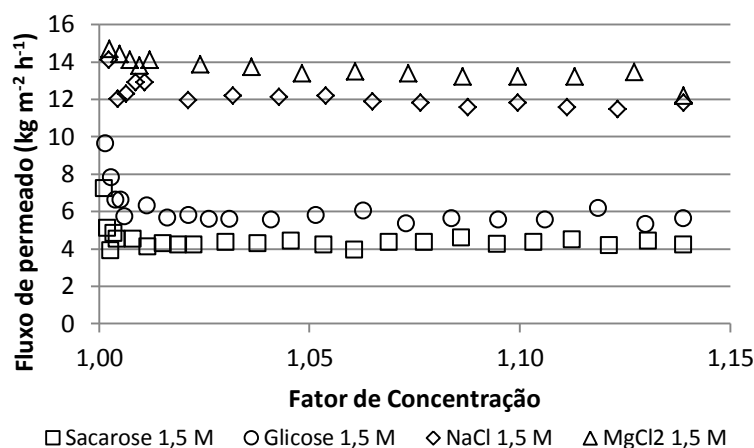
Foi utilizada análise de variância para testar a hipótese nula de que a concentração de etanol não influenciava significativamente a condutividade elétrica das soluções. Para ambos os solutos, a hipótese nula foi rejeitada a um nível de significância de 5%, com *p-value* de  $8,7 \cdot 10^{-11}$  para o NaCl e  $1,2 \cdot 10^{-5}$  para o  $\text{MgCl}_2$ , o que indica que as diferenças de condutividade elétrica devidas à mudança na concentração de etanol são significativas.

#### 4.4 Remoção de etanol

Nos experimentos de remoção de etanol, o fluxo de permeado foi determinado através dos ganhos de massa na solução osmótica, registrados pela balança semianalítica. Foi arbitrado um tempo de quatro horas para o experimento utilizando solução osmótica de sacarose a  $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ , no qual foram coletados 24,35 g de permeado. Com o objetivo de permitir a comparação do desempenho do processo com os diferentes agentes osmóticos, podendo desconsiderar os efeitos da diluição da solução osmótica, o mesmo volume de permeado foi coletado em todos os experimentos de remoção de etanol. O fluxo de permeado registrado ao longo dos experimentos é mostrado nas Figuras 4.4 e 4.5.



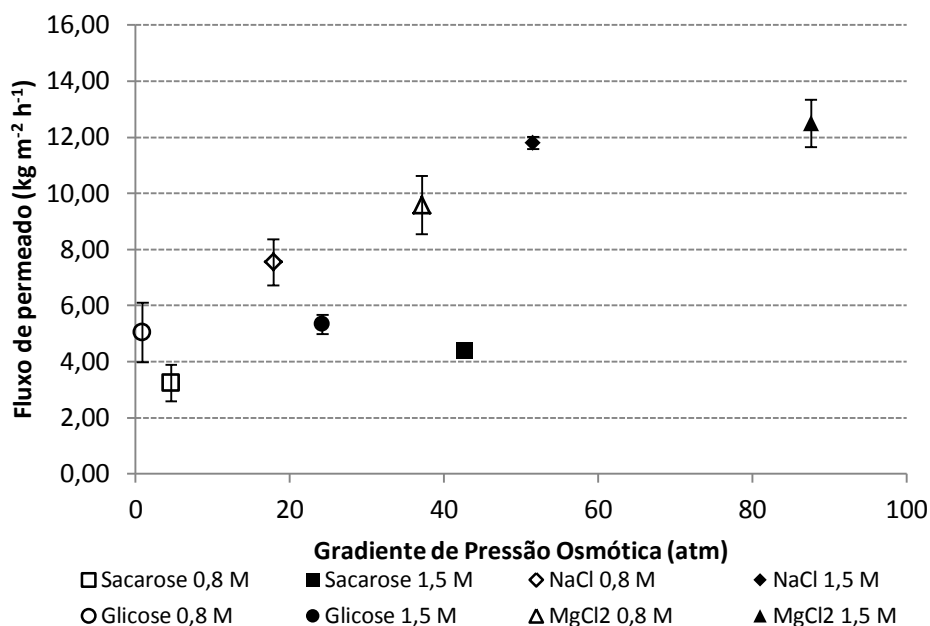
**Figura 4.4:** Fluxo de permeado para a membrana TAC nos experimentos com agentes osmóticos na concentração de 0,8 mol.L<sup>-1</sup> em função do fator de concentração, com vazão de alimentação de 600 mL min<sup>-1</sup> e temperatura de 20°C.



**Figura 4.5:** Fluxo de permeado para a membrana TAC nos experimentos com agentes osmóticos na concentração de 1,5 mol.L<sup>-1</sup> em função do fator de concentração, com vazão de alimentação de 600 mL min<sup>-1</sup> e temperatura de 20°C.

Conforme pode ser observado nas Figuras 4.4 e 4.5, os solutos iônicos apresentaram, para uma mesma concentração molar, maiores fluxos de permeado, em decorrência da maior diferença de pressão osmótica exercida por eles. O maior fluxo de permeado apresentado pelo cloreto de magnésio é previsto pela Equação 2.4: o  $\text{MgCl}_2$ , que se dissocia em três íons, e o cloreto de sódio, que se dissocia em dois íons, possuem, respectivamente, fator de Van't Hoff igual a 3 e 2, enquanto que a glicose e a sacarose, por não se dissociarem, apresentam fator de Van't Hoff igual a 1. O fato de a sacarose apresentar fluxo de permeado inferior ao da glicose pode ser decorrência da maior viscosidade apresentada por aquela solução, a qual acentua os efeitos de polarização por concentração e diminui o gradiente de pressão osmótica efetivamente aplicado na membrana. Essas tendências podem ser visualizadas na Figura 4.6, que apresenta os fluxos de permeado obtidos em função dos gradientes de pressão osmótica *bulk*.





**Figura 4.6:** Fluxo de permeado em função do gradiente de pressão osmótica para os diferentes agentes osmóticos, com vazão de alimentação de 600 mL min<sup>-1</sup> e temperatura de 20°C.

Para o cálculo das pressões osmóticas das soluções de NaCl, MgCl<sub>2</sub> e etanol apresentadas na Figura 4.6, foi utilizada a equação de Morse (Equação 2.4). Para as soluções de glicose e sacarose, as pressões osmóticas foram calculadas pela Equação 2.3, utilizando o coeficiente de atividade da água estimado pela equação de Norrish (Equação 2.5) com  $K_s$  de 0,70 para a glicose e 2,70 para a sacarose.

A partir das concentrações de etanol nas soluções de alimentação, foram determinadas as quantidades de etanol presentes nas soluções antes e depois de cada experimento de remoção de etanol, considerando a variação de volume decorrente da permeação de água e etanol ao longo dos experimentos. A partir da variação da quantidade de etanol presente nas soluções antes e depois de cada experimento, foi determinado o fluxo médio de etanol.

A concentração dos solutos iônicos na alimentação foi determinada como a média aritmética entre a concentração obtida pelo limite de confiança inferior da curva de calibração elaborada para solução com 5,5% v/v de etanol e a concentração obtida pelo limite de confiança superior da curva de calibração para solução com 4,5% v/v de etanol. A partir da variação na concentração de soluto ao longo do experimento, determinou-se o fluxo inverso de soluto. Assim como na caracterização das membranas, verificou-se que o fluxo inverso dos solutos iônicos estabilizou-se após 15 minutos, de maneira que o fluxo médio foi calculado entre esse tempo e o final de cada experimento.

A Tabela 4.2 apresenta os fluxos de permeado, de etanol e de soluto expressos em termos de média e desvio-padrão.

**Tabela 4.2:** Fluxos de permeado ( $J_p$ ), de etanol ( $J_e$ ) e inverso de soluto ( $J_s$ ) nos experimentos de remoção de etanol e a relação  $J_e/J_p$ .

Experimento	$J_p$ ( $\text{kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ )	$J_e$ ( $\text{kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ )	$J_s$ ( $\text{g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ )	$J_e/J_p$ (%)
Sacarose 0,8 M	3,2 ± 0,7	0,26 ± 0,02	-	8,3 ± 1,3
Sacarose 1,5 M	4,4 ± 0,1	0,24 ± 0,00	-	5,5 ± 0,0
Glicose 0,8 M	5,0 ± 1,1	0,37 ± 0,05	-	7,5 ± 0,6
Glicose 1,5 M	5,3 ± 0,4	0,33 ± 0,01	-	6,2 ± 0,3
NaCl 0,8 M	7,5 ± 0,8	0,39 ± 0,02	4,9 ± 1,6	5,2 ± 0,2
NaCl 1,5 M	11,8 ± 0,2	0,52 ± 0,04	4,7 ± 0,4	4,4 ± 0,2
MgCl <sub>2</sub> 0,8 M	9,6 ± 1,4	0,43 ± 0,06	2,3 ± 0,7	4,6 ± 1,3
MgCl <sub>2</sub> 1,5 M	12,5 ± 0,8	0,48 ± 0,03	3,2 ± 0,2	3,9 ± 0,0

Assim como foi observado para o fluxo de permeado, verificou-se que os experimentos com cloreto de sódio e cloreto de magnésio apresentaram maiores fluxos de etanol, conforme expresso na Tabela 4.2. O resultado sugere que ocorre um transporte acoplado de água e etanol através da membrana, visto que os solutos que apresentaram maior fluxo de permeado estiveram associados a maiores fluxos de etanol. O quociente  $J_e/J_p$ , associado à prioridade da permeação de etanol em relação à permeação de água, indica que os solutos inorgânicos, apesar de permitirem maiores fluxos de etanol, apresentaram menor tendência à passagem de etanol em comparação com os solutos orgânicos.

No teste efetuado para verificar a influência da evaporação de etanol nos resultados, foi observada uma taxa de evaporação que, normalizada pela área de membrana, equivale a um fluxo de etanol de  $0,009 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ . O resultado indica que pode estar associado um erro de até 4%, causado pela evaporação de etanol, aos valores de fluxo de etanol apresentados na Tabela 4.2, de maneira que a influência da evaporação não foi considerada relevante em relação à variabilidade intrínseca do processo.

#### 4.5 Análise estatística

Foi realizada análise de variância ANOVA Two-way para testar a hipótese nula de que os agentes osmóticos empregados e a suas concentrações não tiveram influência significativa no fluxo de etanol através da membrana. Testada a um nível de significância de 5%, a hipótese nula de que a concentração do agente osmótico não teve influência significativa no fluxo de etanol foi aceita, com um *p-value* de  $1,6 \times 10^{-1}$ , indicando que o fluxo de etanol não foi influenciado de forma significativa pela concentração do agente osmótico. As hipóteses de que o agente osmótico e a interação entre agente osmótico e concentração não foram significativas foram rejeitadas ao mesmo nível de significância, com *p-value* de  $9,0 \times 10^{-5}$  e  $3,2 \times 10^{-2}$ , respectivamente.

Uma comparação múltipla de médias utilizando o método de Duncan mostrou que não há diferenças significativas entre os fluxos de etanol observados nos experimentos com NaCl e com MgCl<sub>2</sub>. Para todas as outras combinações de dois solutos, as diferenças nos fluxos de etanol se mostraram significativas.

Análise de variância similar foi realizada para a razão  $J_e/J_p$ , quociente entre o fluxo de etanol e o fluxo de permeado. As hipóteses de que o agente osmótico e a sua

concentração não apresentaram influência significativa em  $J_e/J_p$  foram rejeitadas a um nível de significância de 5%, com *p-value* de  $1,2 \cdot 10^{-3}$  e  $4,0 \cdot 10^{-3}$ , respectivamente. A hipótese de que a interação entre os dois fatores não era significativa foi aceita ao mesmo nível de significância, com *p-value* de  $3,2 \cdot 10^{-1}$ .

Uma comparação múltipla de médias utilizando o método de Duncan mostrou que não há diferenças significativas no quociente  $J_e/J_p$  entre os experimentos utilizando glicose e sacarose e entre os experimentos com NaCl e  $MgCl_2$ . Efetuando-se comparação similar entre um soluto iônico e um soluto orgânico, as diferenças no quociente  $J_e/J_p$  se mostraram significativas.

Os resultados indicam que os agentes osmóticos NaCl e  $MgCl_2$  apresentam desempenho similar na remoção de etanol, ambos apresentando elevados fluxos de etanol associados a elevados fluxos de água. Os agentes osmóticos sacarose e glicose, apesar de produzirem menores fluxos, tanto de permeado quanto de etanol, apresentaram um permeado mais rico em etanol (associado aos maiores valores do quociente  $J_e/J_p$ ), significando que, com esses solutos, a permeação de etanol ocorreu prioritariamente em relação à permeação de água.

## 5 Conclusões e Trabalhos Futuros

Neste capítulo, são apresentadas as conclusões obtidas neste trabalho e sugestões do autor para trabalhos futuros.

### 5.1 Conclusões

Foram estudados quatro agentes osmóticos para a remoção de etanol de soluções aquosas diluídas pela técnica de osmose direta, com membranas de triacetato de celulose.

A caracterização das membranas com solução osmótica de NaCl  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  a  $20^\circ\text{C}$  demonstrou que as membranas empregadas apresentaram fluxo de água médio de  $12,5 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ , com um coeficiente de variação de 8%. Nas mesmas condições, o fluxo inverso de soluto apresentou elevada variabilidade, com média de  $5,8 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  e coeficiente de variação de 44%.

Nos experimentos de remoção de etanol, verificou-se que os solutos que apresentaram maiores fluxos de permeado também apresentaram maiores fluxos de etanol, indicando a ocorrência de um transporte acoplado de água e etanol através da membrana. As soluções osmóticas de cloreto de sódio e cloreto de magnésio apresentaram maiores fluxos de permeado e de etanol, como decorrência da maior pressão osmótica exercida por esses solutos em relação aos solutos orgânicos, para as concentrações testadas. As diferenças observadas experimentalmente entre o desempenho dos agentes osmóticos iônicos no processo de remoção de etanol não se mostraram significativas estatisticamente.

O quociente entre o fluxo de etanol e o fluxo de permeado foi utilizado para avaliar a tendência à passagem de etanol em relação à de água. A tendência à passagem de etanol em relação à de água se mostrou maior para os solutos orgânicos, sacarose e glicose, sem que fosse verificada diferença significativa entre os dois solutos. Essa tendência foi menor para o cloreto de sódio e cloreto de magnésio, que também não apresentaram entre si diferenças significativas.

Uma vantagem associada ao uso da glicose e sacarose como agentes osmóticos para a remoção de etanol de bebidas está associada à menor quantidade de água que deve ser devolvida ao produto através da diafiltração, uma decorrência da maior concentração de etanol no permeado. Além disso, a impossibilidade de quantificar o fluxo inverso desses agentes osmóticos com a metodologia empregada sugere que seu uso poderia evitar alterações nas características do produto final. Nessas aplicações industriais, o uso de membranas de triacetato de celulose associado com os agentes osmóticos cloreto de sódio e cloreto de magnésio pode não ser apropriado devido ao elevado fluxo inverso de soluto.

### 5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

A separação de etanol de soluções aquosas diluídas por osmose direta mostrou-se viável tecnicamente, entretanto diversos estudos devem ser realizados antes que ela possa ser empregada em escala industrial. Serão apresentadas a seguir algumas sugestões para trabalhos futuros baseadas na experiência obtida pelo autor durante a execução deste trabalho.

A variabilidade observada nos fluxos de água e de soluto durante a caracterização das membranas demonstra que as amostras de membrana, mesmo tendo sido retiradas de um mesmo lote de membrana comercial, apresentam entre si diferenças significativas. A variabilidade verificada nos resultados dos experimentos de remoção de etanol pode ter prejudicado a interpretação estatística dos resultados, uma vez que o termo residual elevado pode ter mascarado a influência dos fatores estudados (agente osmótico e concentração). Sugere-se a realização de experimentos com os diferentes agentes osmóticos com no mínimo três repetições cada, a fim de permitir análises estatísticas mais consistentes, podendo-se adotar também uma concentração de agente osmótico intermediária.

O autor optou por coletar uma massa de permeado constante nos experimentos de remoção de etanol, a fim de uniformizar os efeitos de diluição da solução osmótica. Entretanto, não foi possível verificar, ao longo dos experimentos, declínio de fluxo de permeado que pudesse ser associado à diluição da solução osmótica. Sugere-se, portanto, que seja feito estudo de remoção de etanol por osmose direta adotando o mesmo tempo de operação em todos os experimentos, a fim de uniformizar a evaporação de etanol que possa acontecer ao longo da operação.

Sugere-se também a avaliação dos agentes osmóticos utilizados pelo autor utilizando-se membranas de osmose direta do tipo TFC que, conforme dados da literatura, apresentam maiores fluxos de permeado e maior rejeição salina. Um estudo mais abrangente sobre a remoção de etanol de soluções aquosas diluídas por osmose direta permitirá a comparação dessa técnica com a de osmose inversa, mais amplamente estudada.

## 6 Referências

ACHILLI, A.; CATH, T. Y.; CHILDRESS, A. E. Power generation with pressure retarded osmosis: An experimental and theoretical investigation. **Journal of Membrane Science**, v. 343, n. 1–2, p. 42-52, 2009.

ACHILLI, A.; CHILDRESS, A. E. Pressure retarded osmosis: From the vision of Sidney Loeb to the first prototype installation — Review. **Desalination**, v. 261, n. 3, p. 205-211, 2010.

ANASTASIO, D.; MCCUTCHEON, J. Using forward osmosis to teach mass transfer fundamentals to undergraduate chemical engineering students. **Desalination**, v. 312, n. 0, p. 10-18, 2013.

ARENSON, D. R.; KERTES, A. S.; KING, C. J. Extraction of ethanol from aqueous solution with phenolic extractants. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 29, n. 4, p. 607-613, 1990.

BAKER, R. W. Medical Applications of Membranes. In: (Ed.). **Membrane Technology and Applications**: John Wiley & Sons, Ltd, 2004. p. 465-490.

BOWDEN, K. S.; ACHILLI, A.; CHILDRESS, A. E. Organic ionic salt draw solutions for osmotic membrane bioreactors. **Bioresource Technology**, v. 122, n. 0, p. 207-216, 2012.

BRÜSCHKE, H. E. A. Removal of ethanol from aqueous streams by pervaporation. **Desalination**, v. 77, n. 0, p. 323-330, 1990.

CATARINO, M.; MENDES, A. Dealcoholizing wine by membrane separation processes. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 12, n. 3, p. 330-337, 2011.

CATARINO, M. et al. Beer dealcoholization by reverse osmosis. **Desalination**, v. 200, n. 1–3, p. 397-399, 2006.

CATH, T. Y.; CHILDRESS, A. E.; ELIMELECH, M. Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments. **Journal of Membrane Science**, v. 281, n. 1–2, p. 70-87, 2006.

CATH, T. Y. et al. Standard Methodology for Evaluating Membrane Performance in Osmotically Driven Membrane Processes. **Desalination**, v. 312, n. 0, p. 31-38, 2013.

CHO, C.-W.; HWANG, S.-T. Continuous membrane fermentor separator for ethanol fermentation. **Journal of Membrane Science**, v. 57, n. 1, p. 21-42, 1991.

CHUNG, T.-S. et al. Forward osmosis processes: Yesterday, today and tomorrow. **Desalination**, v. 287, n. 0, p. 78-81, 2012.

FORNARI, T. et al. Phase equilibria for the removal of ethanol from alcoholic beverages using supercritical carbon dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 50, n. 2, p. 91-96, 2009.

GE, Q.; LING, M.; CHUNG, T.-S. Draw solutions for forward osmosis processes: Developments, challenges, and prospects for the future. **Journal of Membrane Science**, v. 442, n. 0, p. 225-237, 2013.

GRYTA, M.; MORAWSKI, A. W.; TOMASZEWSKA, M. Ethanol production in membrane distillation bioreactor. **Catalysis Today**, v. 56, n. 1–3, p. 159-165, 2000.

KISS, A. A.; SUSZWALAK, D. J. P. C. Enhanced bioethanol dehydration by extractive and azeotropic distillation in dividing-wall columns. **Separation and Purification Technology**, v. 86, p. 70-78, 2012.

KRAVATH, R. E.; DAVIS, J. A. Desalination of sea water by direct osmosis. **Desalination**, v. 16, n. 2, p. 151-155, 1975.

KUMAR, S.; SINGH, N.; PRASAD, R. Anhydrous ethanol: A renewable source of energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 7, p. 1830-1844, 2010.

LEE, S. et al. Comparison of fouling behavior in forward osmosis (FO) and reverse osmosis (RO). **Journal of Membrane Science**, v. 365, n. 1–2, p. 34-39, 2010.

LEWANDOWICZ, G. et al. Application of membrane distillation for ethanol recovery during fuel ethanol production. **Journal of Membrane Science**, v. 375, n. 1–2, p. 212-219, 2011.

LLANO-RESTREPO, M.; AGUILAR-ARIAS, J. Modeling and simulation of saline extractive distillation columns for the production of absolute ethanol. **Computers & Chemical Engineering**, v. 27, n. 4, p. 527-549, 2003.

LOEB, S. Production of energy from concentrated brines by pressure-retarded osmosis : I. Preliminary technical and economic correlations. **Journal of Membrane Science**, v. 1, n. 0, p. 49-63, 1976.

LOEB, S.; SOURIRAJAN, S. **High flow porous membranes for separating water from saline solutions**: Google Patents 1964.

MCCUTCHEON, J. R.; ELIMELECH, M. Influence of concentrative and dilutive internal concentration polarization on flux behavior in forward osmosis. **Journal of Membrane Science**, v. 284, n. 1–2, p. 237-247, 2006.

MCCUTCHEON, J. R.; MCGINNIS, R. L.; ELIMELECH, M. A novel ammonia—carbon dioxide forward (direct) osmosis desalination process. **Desalination**, v. 174, n. 1, p. 1-11, 2005.

MCGINNIS, R. L.; MCCUTCHEON, J. R.; ELIMELECH, M. A novel ammonia—carbon dioxide osmotic heat engine for power generation. **Journal of Membrane Science**, v. 305, n. 1–2, p. 13-19, 2007.

MEDINA, I.; MARTÍNEZ, J. L. Dealcoholisation of Cider by Supercritical Extraction with Carbon Dioxide. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 68, n. 1, p. 14-18, 1997.

MOONEN, H.; NIEFIND, H. J. Alcohol reduction in beer by means of dialysis. **Desalination**, v. 41, n. 3, p. 327-335, 1982.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. 2ª edição. Kluwer Academic Publishers, 1996.

NORRISH, R. S. An equation for the activity coefficients and equilibrium relative humidities of water in confectionery syrups. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 1, n. 1, p. 25-39, 1966.



PETKOVSKA, M.; LESKOŠEK, I.; NEDOVIĆ, V. Analysis of Mass Transfer in Beer Diafiltration with Cellulose-Based and Polysulfone Membranes. **Food and Bioproducts Processing**, v. 75, n. 4, p. 247-252, 1997.

PINTO, R. T. P.; WOLF-MACIEL, M. R.; LINTOMEN, L. Saline extractive distillation process for ethanol purification. **Computers & Chemical Engineering**, v. 24, n. 2–7, p. 1689-1694, 2000.

RUIZ, F.; GOMIS, V.; BOTELLA, R. F. Extraction of ethanol from aqueous solution. 1. Solvent less volatile than ethanol: 2-ethylhexanol. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 26, n. 4, p. 696-699, 1987.

SANT'ANNA, V.; MARCZAK, L. D. F.; TESSARO, I. C. Membrane concentration of liquid foods by forward osmosis: Process and quality view. **Journal of Food Engineering**, v. 111, n. 3, p. 483-489, 2012.

STACHE, K. **Apparatus for transforming sea water, brackish water, polluted water or the like into a nutritious drink by means of osmosis**: Google Patents 1989.

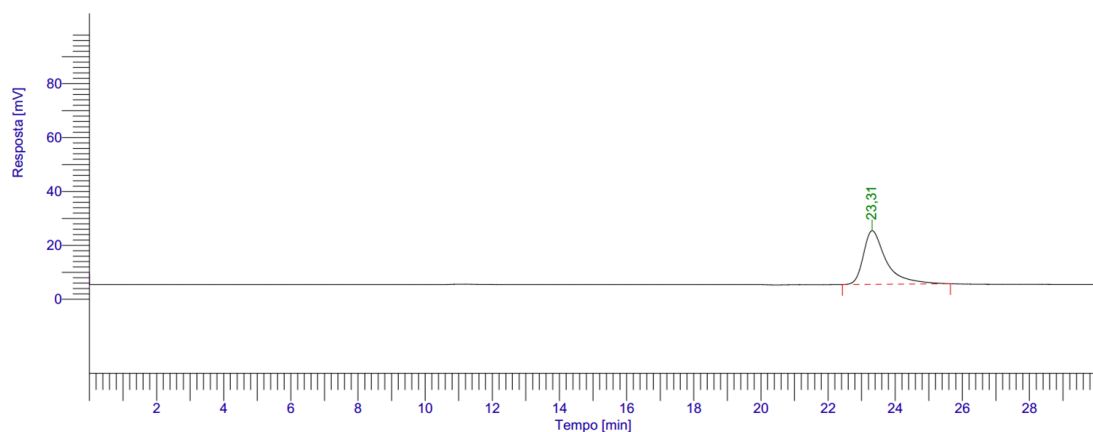
TIRAFERRI, A. et al. Relating performance of thin-film composite forward osmosis membranes to support layer formation and structure. **Journal of Membrane Science**, v. 367, n. 1–2, p. 340-352, 2011.

VARAVUTH, S.; JIRARATANANON, R.; ATCHARIYAWUT, S. Experimental study on dealcoholization of wine by osmotic distillation process. **Separation and Purification Technology**, v. 66, n. 2, p. 313-321, 2009.

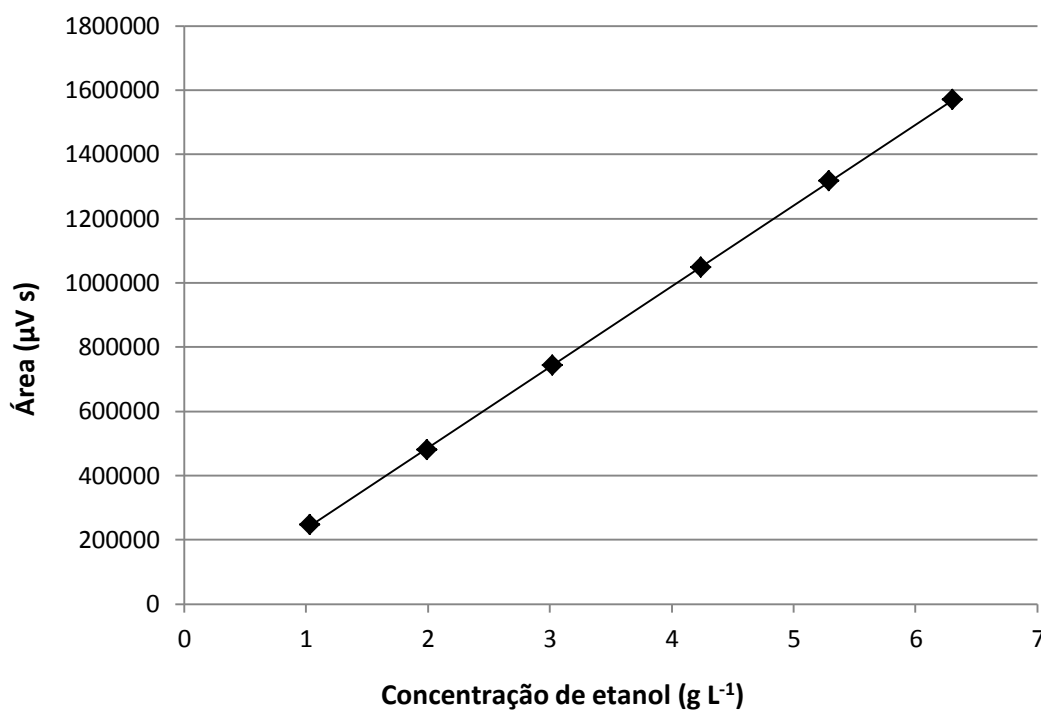
YIP, N. Y. et al. High performance thin-film composite forward osmosis membrane. **Environ Sci Technol**, v. 44, n. 10, p. 3812-8, 2010.

ZHANG, X.; NING, Z.; WANG, D. K.; COSTA, J. C. D. A novel ethanol dehydration process by forward osmosis. **Chemical Engineering Journal**, v. 232, n. 0, p. 397-404, 2013.

## Apêndice A – Cromatogramas e Calibração do HPLC



**Figura A.1:** Exemplo de cromatograma obtido na análise de uma solução de alimentação final de um experimento remoção de etanol com glicose a  $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ .



**Figura A.2:** Curva de calibração da concentração de etanol em função da área dos picos cromatográficos obtidos em HPLC-RI.